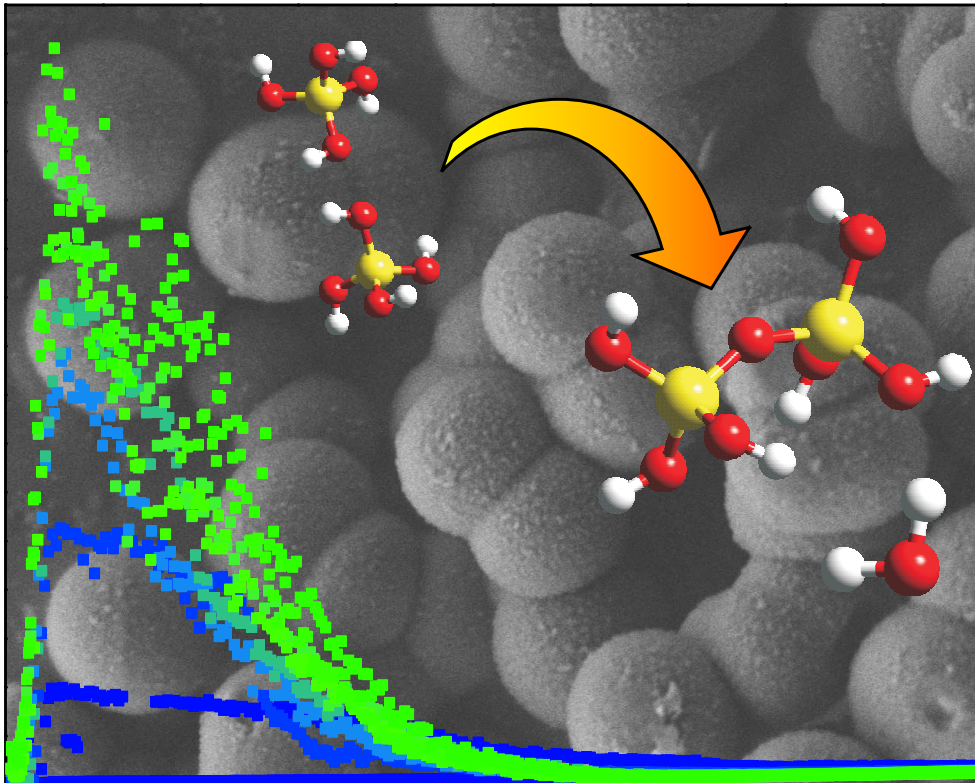


Quantitative Untersuchungen an Modellsystemen zur Biomineralisation von Siliciumdioxid



Von der Naturwissenschaftlichen Fakultät der
Gottfried Wilhelm Leibniz Universität Hannover
zur Erlangung des Grades

Doktor der Naturwissenschaften
Dr. rer. nat.

genehmigte Dissertation
von

Dipl. Chem. Michael Jahns
geboren am 18.03.1978 in Hameln

2007

Quantitative Untersuchungen an Modellsystemen zur Biomineralisation von Siliciumdioxid

Von der Naturwissenschaftlichen Fakultät der
Gottfried Wilhelm Leibniz Universität Hannover
zur Erlangung des Grades

Doktor der Naturwissenschaften

Dr. rer. nat.

genehmigte Dissertation

von

Dipl. Chem. Michael Jahns

geboren am 18.03.1978 in Hameln

2007

Referent: Prof. Dr. Peter Behrens

Korreferent: Prof. Dr. Michael Binnewies

Tag der Promotion: 22. März 2007

Erklärung zur Dissertation

Hierdurch erkläre ich, dass die vorliegende Dissertation selbstständig verfasst und alle benutzten Hilfsmittel sowie eventuell zur Hilfeleistung herangezogene Institutionen vollständig angegeben wurden. Die Dissertation wurde nicht schon als Diplom- oder ähnliche Prüfungsarbeit verwendet.

Hannover, den 10. Januar 2007

Michael Jahns

Danksagung

Ich danke Herrn Prof. Dr. Behrens für die Betreuung dieser Doktorarbeit und für seine Unterstützung bei wissenschaftlichen Fragen. Herrn Prof. Dr. Binnewies danke ich für die Übernahme des Korreferats. Herrn Prof. Dr. Menzel danke ich für die Bereitschaft, als Prüfer des Nebenfaches zu fungieren.

Den Mitgliedern der Arbeitsgruppe Menzel vom Institut für Technische Chemie der Technischen Universität Braunschweig danke ich für die gute Zusammenarbeit. Für die Synthese der Polyamine und Polymere, die der Grundstein für die Forschungen in dieser Arbeit waren, danke ich Sandra Horstmann und Frauke Cornelius. In diesem Zusammenhang geht mein Dank auch an die Arbeitsgruppe von Herrn Schröder und Herrn Müller vom Institut für Physiologische Chemie der Universität Mainz, von der die Enzyme Silicatein und Silicase synthetisiert und anschließend für diese Arbeit zur Verfügung gestellt wurden.

Weiterhin gilt mein Dank Dr. Andreas Schneider, der mich bei der Durchführung der Computer-Modellierungen unterstützt und beraten hat. Falk Heinroth danke ich für die Ausführung der thermogravimetrischen Messungen an den Präzipitaten, Songül Noyun für die entsprechenden Sorptionsmessungen. Bei Christin Menneking bedanke ich mich für die Anfertigung etlicher Aufnahmen am Rasterelektronenmikroskop. Britta Hering hat mir mit konstruktiver Kritik an der Rohfassung dieser Arbeit sehr geholfen.

Ich danke dem gesamten Arbeitskreis Behrens für die freundliche Arbeitsatmosphäre. In guter Erinnerung bleiben mir auch die vielen wissenschaftlichen und die weniger wissenschaftlichen Gespräche bei meistens gutem und manchmal weniger gutem Kaffee.

Besonderer Dank geht an meine Familie, die mir während des gesamten Studiums und besonders bei der Anfertigung dieser Dissertation zur Seite stand.

Kurzzusammenfassung

Diese Arbeit befasst sich mit Modellsystemen zur Biomineralisation von Siliciumdioxid. Der Schwerpunkt liegt dabei auf der Biomineralisation in Kieselalgen (Diatomeen). Diatomeen benutzen lineare Polyamine, sowie spezielle Oligopeptide mit Polyamin-Seitenketten, die Silaffine, für den Aufbau ihrer Silica-Schalen. Die hier vorgestellten Untersuchungen zeigen den Einfluss diverser synthetisch hergestellter Polymere auf die Kinetik der Kieselsäurekondensation, das Wachstum von Silicapartikeln, sowie die Morphologie und die Zusammensetzung der gebildeten Präzipitate. Bei den eingesetzten Additiven handelt es sich zum einen um kurzkettige, lineare Polyamine, welche sich strukturell streng an den natürlichen Vorbildern aus den Diatomeen orientieren. Zum anderen werden funktionalisierte Homopolymere und Copolymere eingesetzt, die Amin-, Amid- und/oder Hydroxylgruppen enthalten. Die Fähigkeit der Additive zur Wechselwirkung mit Kieselsäure wird unter anderem in Abhängigkeit von den strukturellen Parametern der Additive wie Kettenlänge oder Methylierungsgrad der Amingruppen diskutiert. Zudem wird die Bedeutung der Anwesenheit von polyvalenten Anionen behandelt. Durch Kombination der erhaltenen Einzelergebnisse wird ein Modell für die Interaktion zwischen Additiven mit Amin- oder Amidfunktionen und Kieselsäure erstellt, das von hoher Relevanz für die Mineralisierungsvorgänge in der Natur ist.

Die experimentellen Untersuchungen der Kieselsäurekondensation unter Einfluss von funktionalisierten Polymeren werden durch Computer-Modellierungen unterstützt. Dazu werden Konformationsanalysen von oligomeren Kieselsäurespezies und Polymeren mit geladenen und ungeladenen Seitenketten durchgeführt.

In einem dritten Bereich dieser Arbeit werden zwei Enzyme behandelt, welche in Meeresschwämmen (*Porifera*) vorkommen. Silicatein findet sich im axialen Filament der Silica-Nadeln (Spiculae), die der Schwamm *S. domuncula* produziert. Es leistet einen entscheidenden Beitrag zum Aufbau dieser Nadeln. Das zweite Enzym, Silicase, dient dem Abbau von Silica-Verbindungen unter der Freisetzung von molekularer Kieselsäure. Das rekombinant hergestellte Enzym Silicatein wird sowohl auf seinen Einfluss auf die Hydrolyse des Kieselsäure-Precursors Tetramethoxysilan als auch auf seinen Einfluss auf die Kondensationsreaktion der Kieselsäure untersucht. Die Aktivität rekombinant hergestellter Silicase wird anhand ihres Einflusses auf das Auflösungsverhalten diverser Silica-Substrate in neutraler wässriger Lösung untersucht.

Schlagwörter: Biomineralisation, Silica, Polyamine, Silicatein, Silicase, Modellsysteme

Abstract

This work deals with model systems for the biomineralization of silica with an emphasis on the biomineralization in diatoms. These algae use linear polyamines and special oligopeptides with polyamine side chains, so called silaffins, to build their silica shells. The studies presented here show the effect of various synthesized polymers on the kinetics of the condensation reaction of silicic acid, on the growth of silica particles, as well as on the morphology and the composition of the formed precipitates. On the one hand, the applied additives include short chain, linear polyamines, the structures of which are closely related to natural polyamines from diatoms. On the other hand, functionalized homopolymers and copolymers that contain amine, amide and/or hydroxyl groups are employed. The ability of the additives to interact with silicic acid in dependence of their structural parameters like chain length and degree of methylation of the amine groups is discussed. In addition, the importance of the presence of polyvalent anions is addressed. By combination of the individual results, a model for the interaction between additives with amine or amide functionalities and silicic acid is presented, which is of high relevance for the silicification processes occurring in nature.

The experimental studies on the condensation reaction of silicic acid under the influence of functionalized polymers are supported by molecular modeling simulations. For that purpose, conformational analyses of oligomeric silicic acid species and polymers with charged and uncharged side chains are performed.

In a third section of this work, two enzymes which occur in several species of marine sponges (*Porifera*) are examined. Silicatein is located in the axial filament of the silica needles (spicules) which are produced by the marine sponge *S. domuncula*. It contributes to the construction of the spicules. The second enzyme, silicase, participates in the dissolution of silica compounds under release of free silicic acid. Silicatein obtained by recombinant synthesis is tested with regard to its influence on the hydrolysis of the silicic acid precursor tetramethoxysilane as well as on its influence on the condensation reaction of silicic acid. The activity of recombinant silicase is examined by means of monitoring its influence on the dissolution behaviour of various silica substrates in circumneutral aqueous solution.

Keywords: biomineralization, silica, polyamines, silicatein, silicase, model systems

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
2	Theoretische Grundlagen	5
2.1	Grundlagen der Biomineralisation	5
2.1.1	Verschiedene Biominerale in der Natur	5
2.1.2	Biomineralisation der Kieselalgen	9
2.2	Mechanismen der Kondensation von Kieselsäure	17
2.2.1	Eigenschaften der Monokieselsäure	17
2.2.2	Kondensation zu Oligomeren	17
2.2.3	Partikelwachstum	19
2.2.4	Sole, Gele, Präzipitate	19
3	Grundlagen der analytischen Methoden	27
3.1	Molybdat-Methode	27
3.2	Dynamische Lichtstreuung	31
3.2.1	Grundlagen	31
3.2.2	Zeta-Potential-Messung	33
3.2.3	Apparatives	35
3.3	Rasterelektronenmikroskopie	36
3.4	Thermogravimetrie	36
3.5	Elementaranalyse	37
3.6	Stickstoffsorption	37
3.7	Computer-Modellierung	38
3.7.1	Kraftfelder	38
3.7.2	Energieminimierung	40
3.7.3	Moleküldynamik	42
3.7.4	Quenched Dynamics	42
4	Experimentelles	43
4.1	Modellsysteme für Polyamine und Silaffine	43

4.1.1	Synthese und Charakterisierung der Additive	43
4.1.2	Ansatzvorschriften für die Kieselsäure-Kondensationsreaktionen	48
4.1.3	Präzipitationsaktivität diverser Additive	52
4.1.4	Kinetik der Kondensationsreaktion	53
4.1.5	Partikelbildung und -wachstum	58
4.1.6	Morphologische Untersuchungen der Präzipitate	60
4.1.7	Untersuchungen zur Zusammensetzung der Präzipitate	61
4.1.8	Übersicht über alle durchgeführten Experimente	62
4.2	Computer-Modellierungen	63
4.2.1	Kieselsäureoligomere	63
4.2.2	Konformationen der Polymere	63
4.3	Enzyme aus Schwämmen	65
4.3.1	Aktivität von Silicatein	65
4.3.2	Aktivität von Silicase	66
5	Modellsysteme für Polyamine und Silaffine	67
5.1	Präzipitationsaktivität diverser Additive	67
5.1.1	Präzipitationsaktivität verschiedener Polyamine	67
5.1.2	Präzipitationsaktivität von Polymeren mit verschiedenen funktionellen Gruppen	69
5.1.3	Einfluss der Polyaminkonzentration auf die Präzipitationsaktivität	71
5.1.4	Einfluss der Phosphatkonzentration auf die Präzipitationsaktivität	73
5.2	Kinetik der Kondensationsreaktion	74
5.2.1	Kinetik der Kondensationsreaktion in Gegenwart verschiedener Polyamine	74
5.2.2	Kinetik der Kondensationsreaktion in Gegenwart von Polymeren mit verschiedenen funktionellen Gruppen	81
5.2.3	Einfluss der Polyaminkonzentration auf die Kinetik der Kondensationsreaktion	83
5.2.4	Einfluss der Phosphatkonzentration auf die Kinetik der Kondensationsreaktion	84
5.2.5	Einfluss verschiedener pH-Werte und Ionenstärken auf die Kinetik der Kondensationsreaktion	85
5.3	Partikelbildung und -wachstum	89
5.3.1	Partikelbildung und -wachstum in Gegenwart verschiedener Polyamine	89
5.3.2	Partikelbildung und -wachstum in Gegenwart von Polymeren mit verschiedenen funktionellen Gruppen	99
5.3.3	Einfluss der Polyaminkonzentration auf Partikelbildung und -wachstum	110
5.3.4	Einfluss der Phosphatkonzentration auf Partikelbildung und -wachstum	110

5.4	Morphologische Untersuchungen der Präzipitate	112
5.4.1	Einfluss verschiedener Polyamine auf die Morphologie der Präzipitate . . .	112
5.4.2	Einfluss von Polymeren mit verschiedenen funktionellen Gruppen auf die Morphologie der Präzipitate	120
5.4.3	Einfluss der Polyaminkonzentration auf die Morphologie der Präzipitate . .	127
5.4.4	Einfluss der Phosphatkonzentration auf die Morphologie der Präzipitate . .	129
5.4.5	Porositätsmessungen an calcinierten Präzipitaten	132
5.5	Untersuchungen zur Zusammensetzung der Präzipitate	133
6	Schlussfolgerungen zu den Reaktionsmechanismen	137
7	Computer-Modellierungen	145
7.1	Kieselsäureoligomere	145
7.2	Konformationen der Polymere	151
8	Enzyme aus Schwämmen	155
8.1	Hintergründe zu den Schwammenzymen	155
8.2	Aktivität von Silicatein	157
8.3	Aktivität von Silicase	159
9	Zusammenfassung	165
10	Ausblick	167
	Abkürzungsverzeichnis	171
	Abbildungsverzeichnis	173
	Tabellenverzeichnis	177
	Literaturverzeichnis	179
	Anhang	193
	Anhang A: Verwendete Chemikalien	193
	Anhang B: Intensitätsverteilungen aus der DLS	195
	Anhang C: CERIOUS ² -LOG-Dateien	201
	Lebenslauf	205
	Liste der Publikationen	207

Kapitel 1

Einleitung

Die Natur hat Wissenschaftler und Ingenieure seit jeher zur Entwicklung neuer Materialien und Technologien inspiriert. Millionen von Jahren der Evolution führten in der belebten Welt zu Mechanismen und Strukturen, die zuverlässig sowie überaus hoch entwickelt sind und dennoch oft durch ihre Einfachheit beeindrucken können. Viele Errungenschaften in der Medizin und der Technologie basieren auf Prinzipien, die aus der Natur übernommen wurden. Aber auch Materialwissenschaftler haben bereits seit längerer Zeit ihr Augenmerk auf die Baumaterialien der Natur gerichtet. Oft weisen diese Materialien Eigenschaften auf, die mit herkömmlichen Werkstoffen nicht zu erreichen wären, sei es nun eine besondere Strukturierung oder eine besondere Festigkeit und Stabilität. Am bezeichnendsten dabei ist, dass die Natur in der Lage ist, Materialien zu erschaffen, die nicht nur sehr widerstandsfähig, sondern dabei auch überaus leicht sind. Das bekannteste Beispiel für ein solches Material ist sicherlich das Spinnennetz. Der Grund für das geringe Gewicht von biologischer Materie liegt in den leichten Kernen der Elemente in organischen Verbindungen. Kohlenstoff, Sauerstoff und Stickstoff besitzen kein höheres Atomgewicht als sechzehn. Viele von Menschenhand geschaffene Materialien, die auf große Belastungen ausgelegt sind, enthalten Metalle. Diese besitzen eine viel höhere Dichte als Substanzen organischen Ursprungs. Daher sind künstliche Baustoffe stets schwerer als biologische Materialien mit vergleichbarer Stabilität. Ein weiterer Vorteil von biologischen Materialien sind die über einen langen Evolutionsprozess optimierten Materialeigenschaften, wodurch sie für ihre jeweilige Funktion perfekt angepasst sind.

Um sich die Prinzipien der Natur zunutze machen zu können, müssen diese zunächst erforscht werden. Dabei wird zwischen streng biomimetischen und bioinspirierten Ansätzen unterschieden. Streng biomimetische Systeme orientieren sich nahe an den Vorbildern aus der Natur. Der Zweck dieser Vorgehensweise ist meist, mit Hilfe dieser Modellsysteme ein genaueres Verständnis von den Vorgängen in den natürlichen Systemen zu erhalten. In bioinspirierten Systemen werden dagegen lediglich Prinzipien aus der Natur übernommen. Dieser Ansatz ist eher produktorientiert, da auf diese Weise ein deutlich besseres und kostengünstigeres Produkt erhalten werden kann, als es

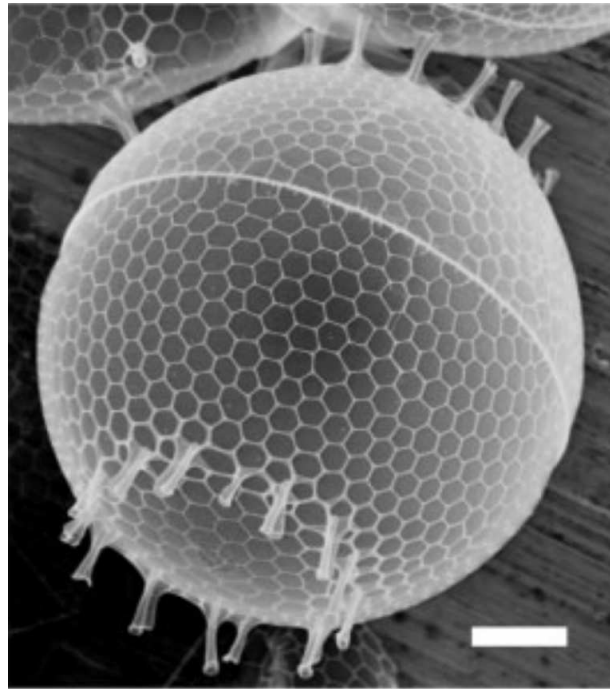


Abbildung 1.1: REM-Aufnahme von einer Schale der Diatomee *Stephanopyxis turris* (entnommen aus [1]). Maßstab 10 μm .

entweder mit klassischen Ansätzen oder durch exaktes Kopieren des natürlichen Systems möglich wäre.

Diese Arbeit umfasst quantitative Studien zu den Prozessen der Biomineralisation von Siliciumdioxid. Das Produkt dieser Vorgänge ist sogenanntes **biogenes Silica**. Dabei handelt es sich um amorphes Siliciumdioxid mit einer hohen Dichte von OH-Gruppen auf der Oberfläche. Es gibt diverse marine Lebensformen, welche Silica als Biomineral verwenden. Im Zentrum dieser Arbeit steht der Biomineralisationsprozess in Diatomeen. Zusammen mit anderen Algenspezies stellen Diatomeen die Grundlage der marinen Nahrungskette dar. Da es sich um photosynthetische Lebensformen handelt, tragen die Diatomeen zu einem großen Teil zur Bindung des atmosphärischen Kohlenstoffdioxids bei. Daher sind die Diatomeen in ihrer Bedeutung für den Kohlenstoffkreislauf mit den Regenwäldern gleichzusetzen. Zum Schutz vor Fressfeinden umgeben sich Diatomeen mit einer Schale aus amorphem Siliciumdioxid. Diese Schale ist nicht nur wunderschön strukturiert (siehe Abbildung 1.1), sondern besitzt auch eine erstaunliche Stabilität [2]. Da Diatomeen für die Bildung dieser Schale im Meerwasser gelöste Kieselsäure verwenden, sorgen sie neben der Photosynthese auch noch für einen beträchtlichen Umsatz des Eintrags von Kieselsäure in die Ozeane. Diese Kieselsäure stammt aus den Flusssystemen dieser Welt, wo sie durch Erosion der Minerale in den Gebirgen entsteht. Abgestorbene Meeresorganismen sinken auf den Meeresboden und zerfallen. Die Schalen der Diatomeen bilden jedoch ein Sediment, welches sich über Millionen

von Jahren zu beachtlichen Lagerstätten entwickeln kann. Diese Sedimente vom Meeresboden ehemaliger Ozeane können durch tektonische Prozesse an die Erdoberfläche gebracht werden und dort als sogenannte Kieselerde oder Kieselgur abgebaut werden.

Der Bildungsprozess dieser fein strukturierten Schalen gibt Forschern noch immer Rätsel auf. Im Rahmen dieser Arbeit sollen einige grundlegende Prinzipien dieses Bildungsprozesses aufgeklärt werden. Da die Beobachtung der entsprechenden chemischen Vorgänge in den Diatomeen selbst nicht praktikabel ist, wird hier mit einem Modellsystem gearbeitet, wobei Substanzen eingesetzt werden, die gemäß biochemischer Untersuchungen für den Bildungsprozess der Schale verantwortlich sein sollen [3–9]. Die Gewinnung dieser Substanzen aus den Diatomeen ist ein aufwändiger Prozess mit geringen Ausbeuten. Daher wird hier mit synthetisch hergestellten Verbindungen gearbeitet. Da sich diese Verbindungen strukturell eng an den natürlichen Substanzen orientieren, ist diese Arbeit eher den streng biomimetischen Ansätzen zuzuordnen.

Um die Vorgänge während des Biomineralisationsprozesses auch auf molekularer Ebene erforschen zu können, werden neben experimentellen Methoden auch Computer-Modellierungen zur Aufklärung der Mechanismen angewendet.

Bei den von anderen Arbeitsgruppen aus den Diatomeen isolierten Verbindungen, welche einen Einfluss auf die Bildung der Silica-Schale haben, handelt es sich zum einen um kurzkettige, lineare Polypropylenimine mit Molekulargewichten von einigen hundert Gramm pro Mol [4, 5]. Die Arbeitsgruppe MENZEL vom Institut für Technische Chemie der Technischen Universität Braunschweig ist in der Lage, Analoga dieser Biomoleküle synthetisch in größeren Mengen herzustellen. Diese Modellsubstanzen wurden für die Untersuchungen in dieser Arbeit zur Verfügung gestellt. Die zweite wichtige Klasse von Biomolekülen sind die sogenannten Silaffine. Die Silaffine lassen sich ihrerseits in Silaffin-1 und Silaffin-2 unterteilen [6–8]. Bei Verbindungen des Typs Silaffin-1 handelt es sich um Oligopeptide, die Seitenketten mit Polypropylenimininen sowie Aminosäure-Reste mit phosphorylierten Gruppen aufweisen. Diese etwas komplizierter aufgebauten Moleküle nehmen bei der Biomineralisation die gleiche Funktion wahr wie die kurzkettigen Polyamine. Silaffin-2 besitzt im Gegensatz dazu ein deutlich höheres Molekulargewicht. Zudem weist Silaffin-2 eine große Anzahl von glykosylierten und sulfatischen Gruppen auf, die zu einer negativen Ladung des Moleküls führen. Eine vollständige Synthese der Silaffine ist bis zu diesem Zeitpunkt noch nicht gelungen. Jedoch konnte das Peptidrückgrat des Silaffin-1A hergestellt werden. Dieses sogenannte Peptid R5 weist keine Polyamin-Seitenketten auf, besitzt aber dennoch an seinen Lysin-Resten einzelne Aminfunktionen. Das Peptid R5 hat wie Silaffin-1A die Fähigkeit zur Ausfällung von amorphem Silica [10, 11]. In dieser Arbeit werden Copolymere mit Amin-, Amid- und Hydroxylgruppen als Analoga zu den Silaffinen eingesetzt.

Auch andere Meeresorganismen verwenden Silica als Komponente für ihre Biomineralisationsvorgänge. So bilden Meeresschwämme (*Porifera*) Silica-Nadeln zum Schutz vor Feinden. Diese Nadeln enthalten ein axiales Filament aus organischer Materie. Dabei handelt es sich hauptsächlich

um das Protein Collagen. Aber auch ein spezies-spezifisches Protein, das Silicatein konnte aus den Nadeln von Schwämmen isoliert werden [12]. Silicatein spielt eine wichtige Rolle im Bildungsprozess der Schwammnadeln. Das Enzym Silicase, welches ebenfalls aus Meeresschwämmen stammt, ist hingegen in der Lage, Siliciumdioxid-Verbindungen aufzulösen [13]. Beide Proteine wurden von der Arbeitsgruppe von SCHRÖDER und MÜLLER vom Institut für Physiologische Chemie der Universität Mainz rekombinant hergestellt und für diese Arbeit zur Verfügung gestellt. Die Aktivität dieser Enzyme wird durch Studien ihres Einflusses auf die Kondensation von Kieselsäure beziehungsweise ihres Einflusses auf die Auflösung von Silica-Substraten untersucht.

Die hier beschriebenen Arbeiten wurden in dem Projekt „Streng biomimetische Modellsysteme für die Biomineralisation von Siliciumdioxid“ im Rahmen des Schwerpunktprogrammes „Prinzipien der Biomineralisation“ von der Deutschen Forschungs-Gemeinschaft und durch ein Graduiertenstipendium des Landes Niedersachsen gefördert.

Kapitel 2

Theoretische Grundlagen

2.1 Grundlagen der Biomineralisation

2.1.1 Verschiedene Biominerale in der Natur

Unter dem Begriff „Biomineralisation“ versteht man die Bildung von mineralischen Komponenten in oder an einem lebenden Organismus. Rein organische Materialien weisen häufig keine ausreichende Festigkeit auf. Cellulose und Chitin, Beispiele für organische Substanzen mit einer gewissen mechanischen Stabilität, sind jedoch in ihrer Biosynthese sehr energieaufwändig. Daher werden häufig mineralische Komponenten verwendet, um dem Organismus Stabilität zu verleihen. Viele anorganische Minerale besitzen zwar die nötige Härte, sind aber überaus spröde. Rein anorganische Materialien auf der Basis von Mineralen neigen daher unter mechanischer Beanspruchung zum Bruch. Ein kompletter Durchbruch („katastrophaler Bruch“) würde für einen Organismus jedoch eine schwere Verletzung bedeuten und könnte sogar zum Tode führen. Daher müssen harte Gewebe nicht nur fest sein, sondern zu einem gewissen Anteil auch elastisch reagieren können. Diese Eigenschaft wird erreicht, indem der mineralischen Komponente in einer Menge von wenigen Prozent organische Verbindungen hinzugefügt werden. Meistens sind Mineralpartikel oder Kristallite mit einer Größe von wenigen hundert Nanometern durch ein Netzwerk von organischen Fasern oder Schichten miteinander verbunden. Somit entsteht ein Hybridmaterial, das in seiner Härte hinter dem reinen Mineral zurücksteht. Dafür sind die Mineralpartikel bei einer plötzlichen Scherung in der Lage, sich ein wenig gegeneinander zu verschieben, wodurch die Gefahr eines Bruches drastisch reduziert wird. Das entstehende Material kann also Belastungen standhalten und ist relativ schlagunempfindlich. Das Konzept, die Sprödigkeit des anorganischen Materials durch Einbau einer organischen Matrix zu überwinden, ist in nahezu allen Biomaterialien in der Natur wiederzufinden. Einige exemplarische Vertreter aus der Klasse der Biominerale sind in Abbildung 2.1 zu sehen.

In vielen Fällen beschränkt sich das Einsatzgebiet der Biominerale auf eine Stützfunktion für den Organismus. Ein gutes Beispiel hierfür sind die Knochen von Wirbeltieren. Der mineralische

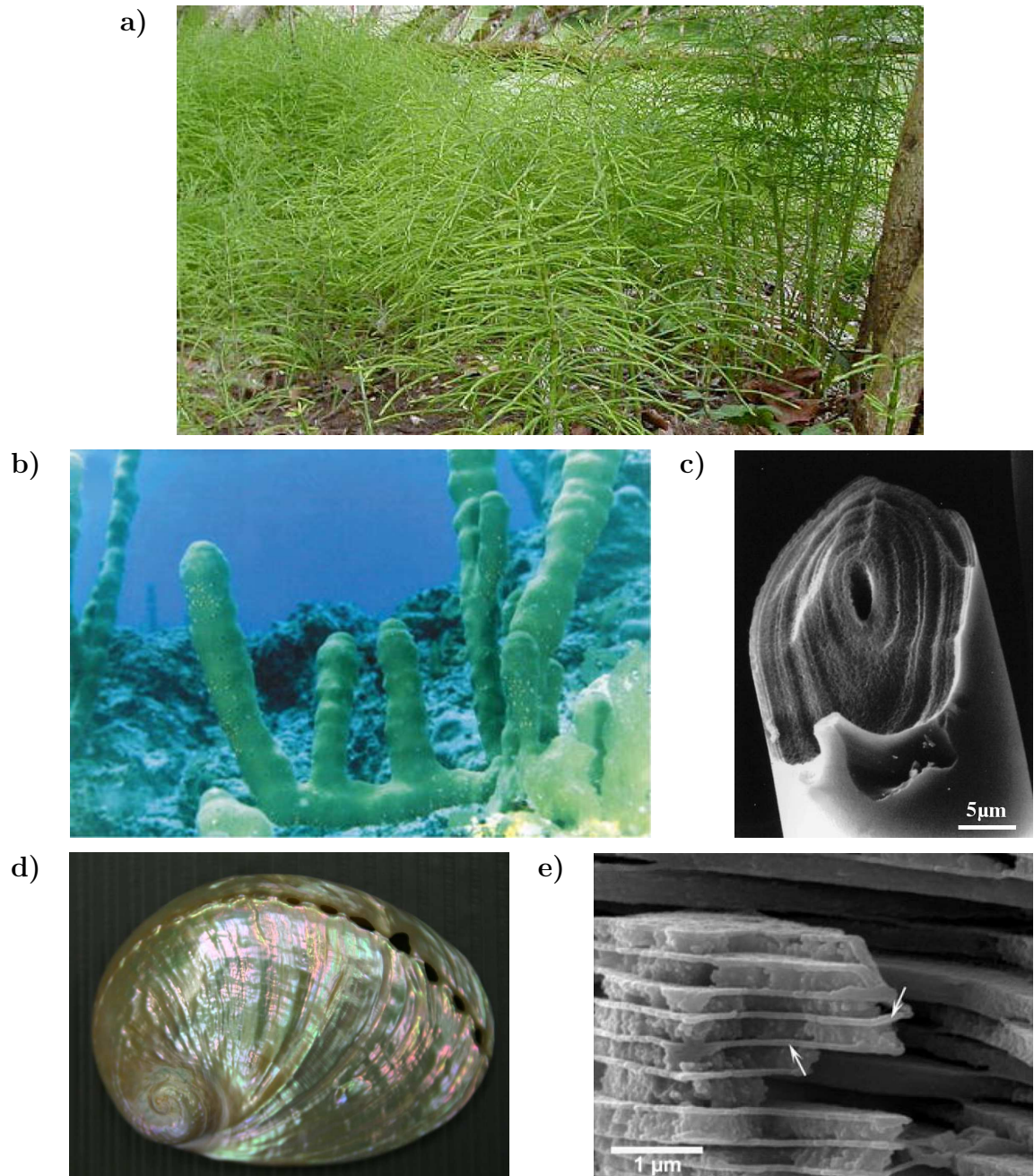


Abbildung 2.1: Beispiele für einige Biomineralien. a: Ackerschachtelhalm (*Equisetum arvense*) enthält große Mengen von amorphem Silica [14]. b und c: Viele Meeresschwämme (b) bilden zum Schutz Nadeln aus amorphem Silica (c) [15,16]. Der zentrale Kanal dieser Nadelchen (c) enthält beim lebenden Schwamm organisches Material, das den Bildungsprozess der Nadeln steuert. d und e: Molluskschale. Die Farberscheinungen (d) rühren von den Strukturen mit einer Größe im Wellenlängenbereich des sichtbaren Lichtes her (e) [17,18]. Die Pfeile in Bild e markieren die organische Matrix zwischen den Schichten der Aragonit-Kristalle.

Anteil der Knochensubstanz besteht aus Calciumphosphat, genauer gesagt aus carbonathaltigem, calciumdefizitärem **Hydroxylapatit**. Bei der organischen Komponente handelt es sich zum größten Teil um Collagen [19,20]. Durch das Knochengewebe bewegen sich Osteoblasten, die neues Knochenmaterial aufbauen, und Osteoklasten, welche überflüssiges oder beschädigtes Material abtragen. Knochen sind also keine leblose Substanz innerhalb des Körpers, sondern unterliegen einem ständigen Prozess der Neustrukturierung. Auch die Zähne bestehen zu einem großen Teil aus Hydroxylapatit. Im Zahnschmelz hingegen stellt **Fluorapatit** die mineralische Komponente dar, wodurch die mechanische Beanspruchbarkeit der Zähne stark erhöht wird [21].

Die Schalen von Mollusken, zu denen unter anderem Muscheln und Schnecken gehören, sind ebenfalls ein erstaunliches Hybridmaterial. Der Hauptbestandteil der Muschelschale ist **Calciumcarbonat** in der Form von kleinen Aragonit-Kristalliten. Da die plättchenförmigen Kristallite Abmessungen in der Größenordnung der Wellenlängen des sichtbaren Lichtes haben, schillern bei manchen Muschelspezies die Innenseiten der Schalen in vielen Farben (siehe Abbildung 2.1). Dieses „Irisieren“ wird auch bei Perlen beobachtet, die aus dem selben Material („Perlmutter“) bestehen wie die Schalen [17,18].

Meeresschwämme, auch *Porifera* genannt, können je nach Unterart stark in ihrer Größe variieren. Es gibt sie in Größen von wenigen Millimetern bis zu über einem Meter. Das Besondere ist, dass sie tausende von feinen Nadeln ausbilden, um sich vor Fressfeinden zu schützen. Diese Nadeln bestehen aus **amorphem Siliciumdioxid**, auch **Silica** genannt. Sie besitzen jedoch in ihrem Inneren einen Kanal (siehe Abb. 2.1), in dem sich ein organisches Filament befindet [16]. Dieses Filament besteht unter anderem aus einem Protein, welches „Silicatein“ genannt wird, da es für die Abscheidung von Silica verantwortlich ist [22]. Ein weiteres Protein, die „Silicase“, dient dem Silica-Haushalt des Organismus. Durch die Silicase ist ein Schwamm in der Lage, silicahaltige Substrate enzymatisch aufzulösen und die frei werdende Kieselsäure für den Aufbau neuer Nadeln zu verwenden [23]. Eine genauere Einführung zu den Schwämmen wird in Abschnitt 8.1 gegeben.

Auch in der Pflanzenwelt gibt es Beispiele für Biomineralisation. Viele Pflanzen greifen auf **amorphes Siliciumdioxid** zur Stärkung ihrer Struktur zurück. Neben der verbesserten Stabilität gewinnt die Pflanze auch einen gewissen Schutz vor Fressfeinden. Der Ackerschachtelhalm *Equisetum arvense* nutzt Kieselsäure auf diese Weise [24]. Die Silica-Quelle der Pflanzen ist gelöste Kieselsäure, die mit dem Wasser aus dem Erdboden aufgenommen wird. Zum Teil wird auch kolloidales Silica direkt mit dem Wasser in die Pflanze transportiert. Als weitere Beispiele sind diverse Getreidesorten wie etwa Reis oder Gerste anzuführen.

Außer als Skelett oder als Panzer werden Biominerale auch für andere Zwecke eingesetzt. Die Nadeln von Brennesseln bestehen aus Silica, sind jedoch hohl. In diesen Hohnadeln befinden sich Ameisensäure und allergene Substanzen, die die Reizwirkung der Brennessel ausmachen. Bei Berührung dringt eine Nadel in die Haut ein und bricht dabei ab, so dass die Substanzen in die Hautschicht gelangen.

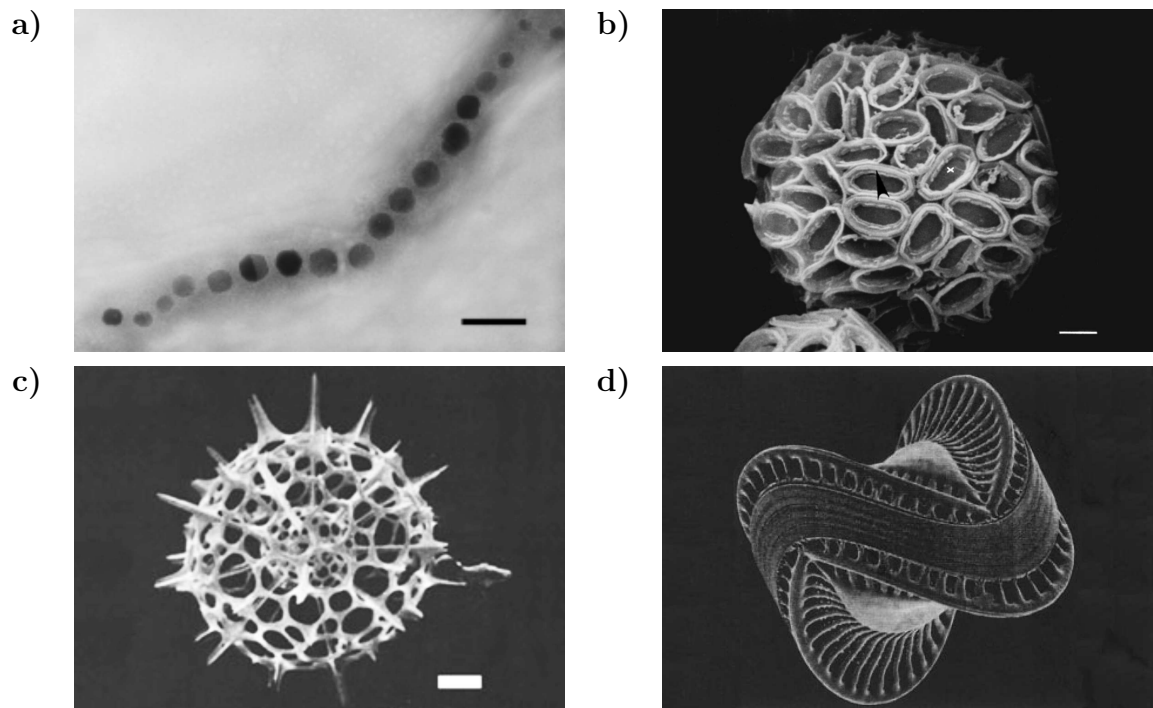


Abbildung 2.2: Biomineralisation von marinen Einzellern. a: Magnetotaktische Bakterien erzeugen Magnetitkristalle (Maßstab 100 nm) [25]. b: Coccolithophore bilden einen Panzer aus kristallinem Calciumcarbonat (Maßstab 1 μm) [25]. c und d: Radiolarien und Diatomeen schützen sich mit einer Schale aus amorphem Siliciumdioxid (c: Maßstab 10 μm ; d: 890-fache Vergrößerung) [26,27].

Ein Beispiel, bei dem ein Biomineral nicht zur Verteidigung benutzt wird, ist das Gleichgewichtsorgan höherer Lebewesen. Das Gleichgewichtsorgan befindet sich im Innenohr. Grundlage der Funktion des Gleichgewichtsorgans, auch dem des Menschen, sind viele kleine Calciumcarbonat-Partikel. Durch die Bewegung des Körpers verschieben sich die Partikel in ihrer Lage gegenüber Nervenzellen. Die dort ausgelösten Signale werden vom Nervensystem ausgewertet.

Bereits in der Welt einzelliger Meeresorganismen existiert eine Vielzahl unterschiedlicher Biominerale (siehe Abbildung 2.2). Nur in wenigen Fällen wird die mineralische Komponente für spezielle Funktionen eingesetzt. Ein Beispiel hierfür sind die einzelligen Meeresorganismen, die Biominerale auf der Basis von Eisenoxid bilden. Es handelt sich hierbei um die sogenannten **magnetotaktischen Bakterien**. Diese Einzeller bilden entlang ihrer Längsachse eine Kette aus Magnetitpartikeln, durch die sie ein Organ zur Orientierung entlang der Feldlinien des Erdmagnetfeldes besitzen. **Coccolithophore** besitzen eine Schale aus kristallinem Calciumcarbonat, welche eine Schutz- und Skelettfunktion ausübt. In dieser „Coccosphäre“ sind winzige Calcitkristalle zu übergeordneten Strukturen angeordnet, so dass ein Schutzschild mit außergewöhnlicher Morphologie entsteht. **Radiolarien** und **Diatomeen** bilden eine Schale aus fein strukturiertem, amorphem Siliciumdioxid.

2.1.2 Biomineralisation der Kieselalgen

Im Zentrum dieser Arbeit stehen die Biomineralisationsprozesse in **Diatomeen** oder auch **Kieselalgen**. Diese einzelligen Algen bilden ein Exoskelett aus amorpher Polykieselsäure mit zumeist feinstrukturierten Porensystemen und Oberflächentexturen. Die dafür nötige Kieselsäure wird aus dem umgebenden Wasser bezogen. Diatomeen bilden den dominanten Anteil des Phytoplanktons. Sie kommen sowohl im Meerwasser als auch in Süßwassersystemen wie Flüssen und Seen vor. Es sind heute etwa 100.000 lebende Unterarten bekannt, und jede Spezies bildet eine Schale mit charakteristischer Form und Porenanordnung [28]. Die Kieselalgen lassen sich in zwei Klassen unterteilen: radial-symmetrische und bilateral-symmetrische Diatomeen (siehe Abbildung 2.3). Die Schalen der radial-symmetrischen Diatomeen sind aus zwei ineinander geschobenen Schalenhälften aufgebaut, der Epitheka und der Hypotheka. Die beiden Hälften unterteilen sich nochmals in eine kreisförmige Deckplatte, der Epivalva beziehungsweise der Hypovalva, und eine bestimmte Anzahl von ringförmigen Gebilden, den Gürtelbändern, welche die äquatorialen Bereiche der Zelle überdecken.

Der Mechanismus der Bildung der Diatomeenschalen wurde von diversen Gruppen erforscht. Zur Untersuchung der Schale selbst wurde unter anderem auch die Rasterkraftmikroskopie eingesetzt [29,30]. Hierbei wurde entdeckt, dass die Schalen aus einer Vielzahl von dicht gepackten, sphärischen Silicapartikeln aufgebaut sind.

Durch die Auflösung der Silicaschalen konnten verschiedene organische Verbindungen isoliert und klassifiziert werden, die in der Schale eingeschlossen sind und vermutlich mit dem Bildungsprozess der Schale zusammenhängen. Neben **linearen Polyaminen** wurden auch die Protein-

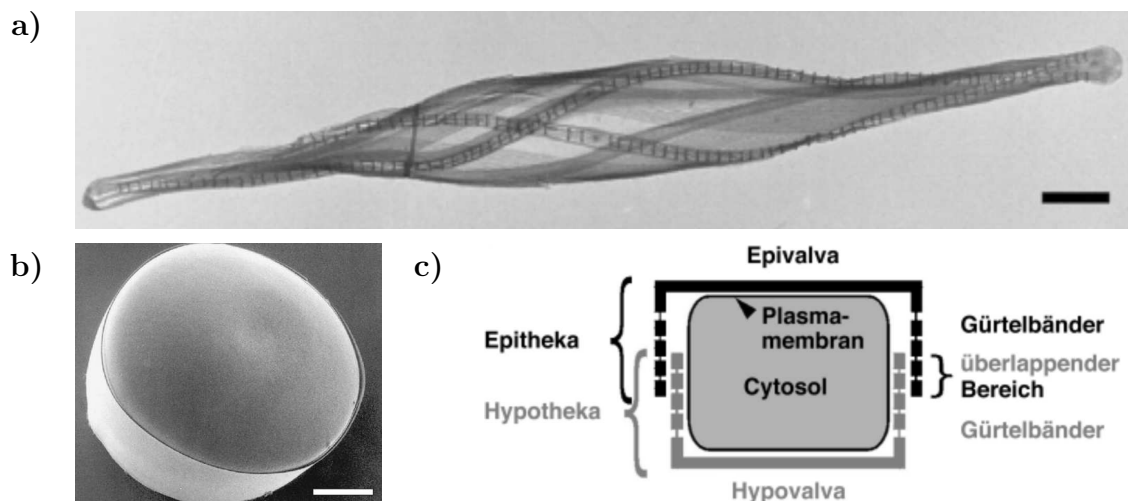


Abbildung 2.3: Die zwei Klassen von Diatomeen (entnommen aus [25]). a: Pennales mit lateral-symmetrischer Schale (Maßstab 2.5 µm); b: Centrales mit radial-symmetrischer Schale (Maßstab 50 µm). c: Käseschachtel-ähnlicher Aufbau radial-symmetrischer Diatomeen.

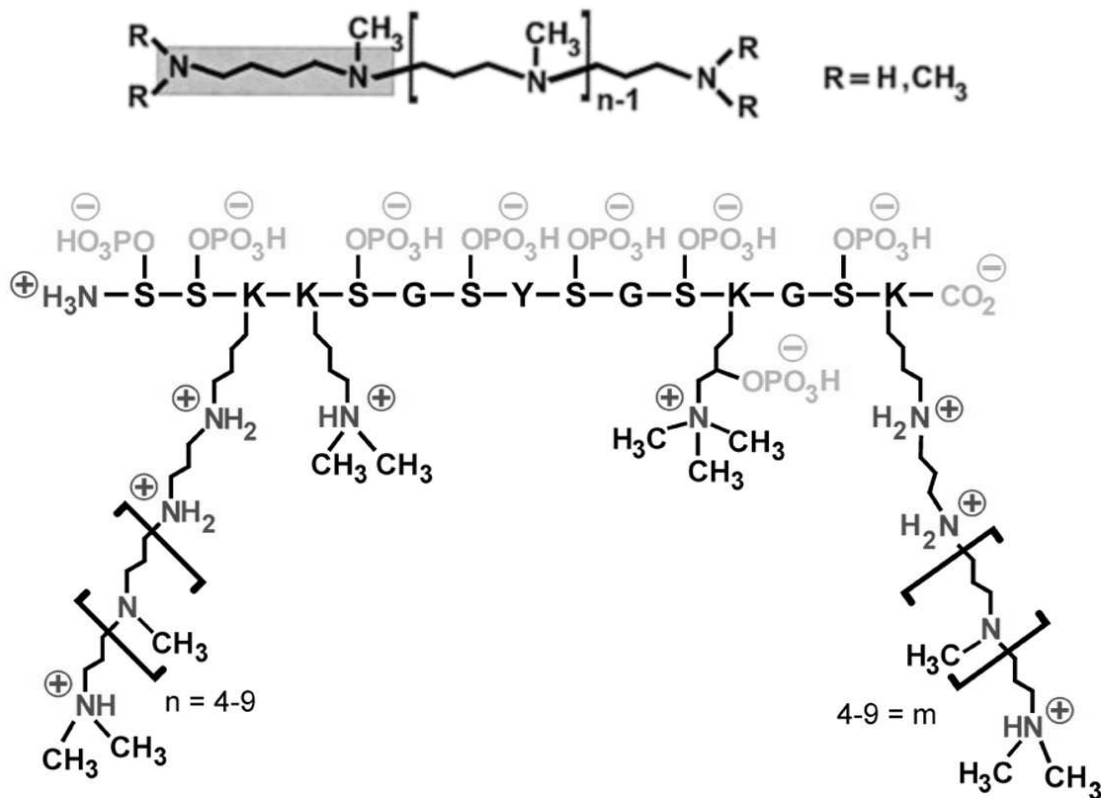


Abbildung 2.4: Struktur natürlicher Polyamine und des natSil-1A₁ (entnommen aus [4] und [32]). Oben: Polyamine bestehen aus einer Putrescineinheit (grau hinterlegt) und methylierten Propylenimineinheiten. Kettenlänge und Methylierungsgrad sind spezies-spezifische Parameter. Unten: Die Lysin-Reste (K) des natSil-1A₁ weisen Polyamin-Seitenketten auf. Die OH-Gruppen der Serin-Reste (S) sind phosphoryliert.

klassen der **Silaffine**, **Pleuraline** und **Frustuline** charakterisiert. KRÖGER und WETHERBEE fanden durch Immunolokalisation, dass Pleuraline eine wichtige Rolle in der Differenzierung von Hypotheka und Epitheka spielen [31]. SUMPER und KRÖGER haben in ausführlichen Studien lineare Polyamine und Silaffine aus den Schalen isoliert und charakterisiert [4–9]. Die linearen Polyamine der Diatomeen variieren in ihrer Struktur in Abhängigkeit von der betreffenden Diatomeenspezies. Meist handelt es sich um Polypropylenimine mit einer Putrescineinheit am Ende der Kette. Besonders die Kettenlänge beziehungsweise die Kettenlängenverteilung ist ein Parameter, der zwischen unterschiedlichen Spezies variiert (siehe Abbildung 2.4). Silaffine hingegen sind komplizierter aufgebaut [6–8]. Es handelt sich um Oligopeptide, Proteine mit einer relativ geringen Molekülmasse. Die Lysin-Reste des Peptidrückgrates weisen Modifikationen auf, die den linearen Polyaminen stark ähneln. Zudem sind die Serin-Reste des Proteins phosphoryliert. In der Abbildung 2.4 ist die Struktur des natSil-1A₁ dargestellt. Durch die protonierten Amingruppen und die deprotonierten Phosphatgruppen erhält das Molekül positive und negative Ladungen

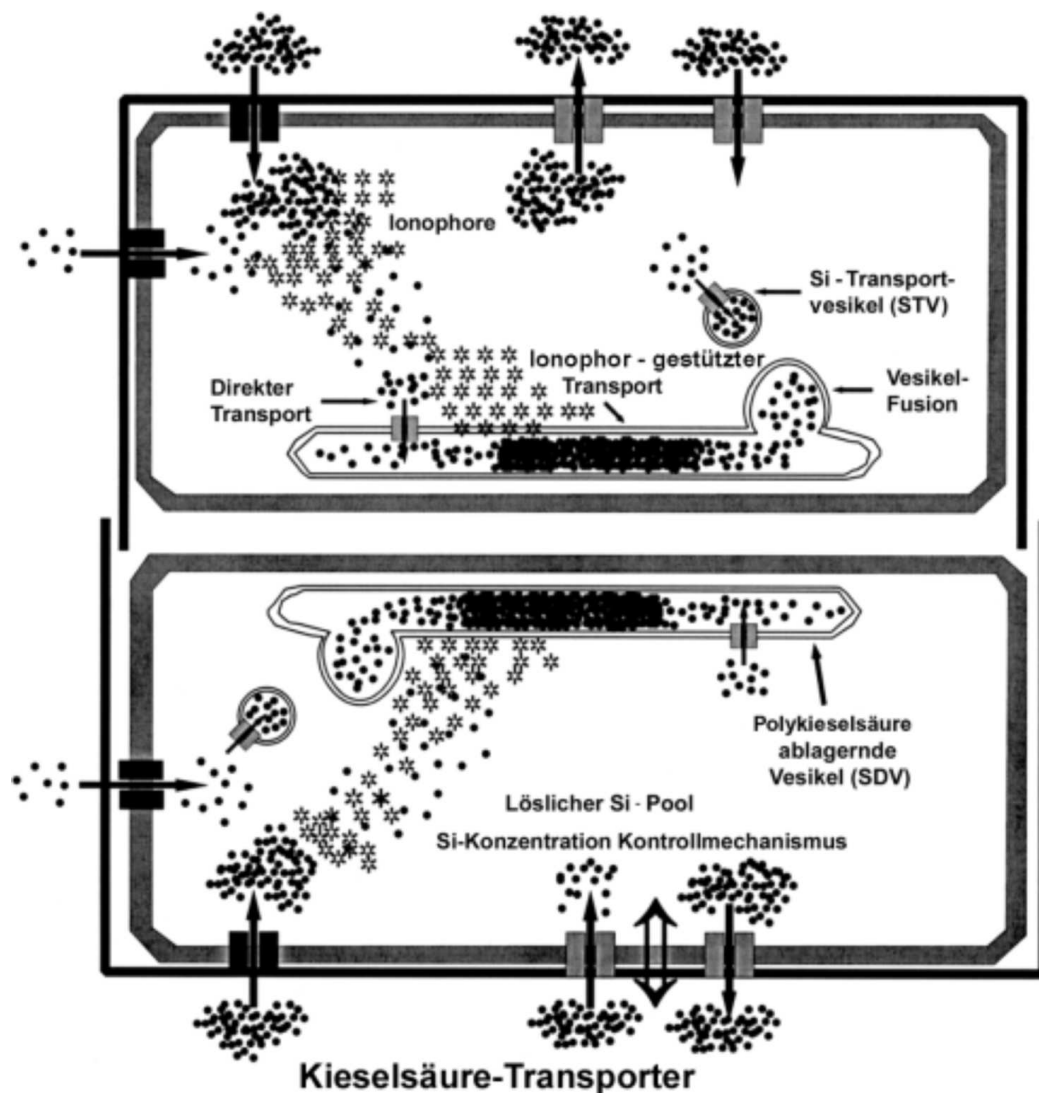


Abbildung 2.5: Vorschlag zum Mechanismus des Kieselsäuretransportes in Diatomeen (entnommen aus [25]). Es ist zum einen der Weg über Ionophore dargestellt, bei dem die Kieselsäure als Monomer, durch Komplexierung vor Kondensation geschützt, zur SDV transportiert wird. Zum anderen wird die Möglichkeit des Transportes in Silica-Transport-Vesikeln dargestellt, in denen die Kieselsäure unkondensiert oder als kondensiertes Partikel vorliegen kann.

und verhält sich somit zwitterionisch. Silaffin-2 besitzt ein deutlich höheres Molekulargewicht als Silaffin-1. Zudem weist es eine höhere Dichte an negativ geladenen Gruppen auf, weshalb das Molekül in der Summe mehrfach negativ geladen ist. Neben Phosphatgruppen sind im Silaffin-2 auch glykosylierte Gruppen und Sulfatgruppen zu finden.

Die Bildung der Schalen vollzieht sich während der Zellteilung, da nach der Zellteilung jeweils eine neue Schale für jede der beiden Tochterzellen benötigt wird. Bevor die Schale gebildet werden kann, muss das benötigte Material, die Kieselsäure, aufgenommen werden. Die Abbildung 2.5

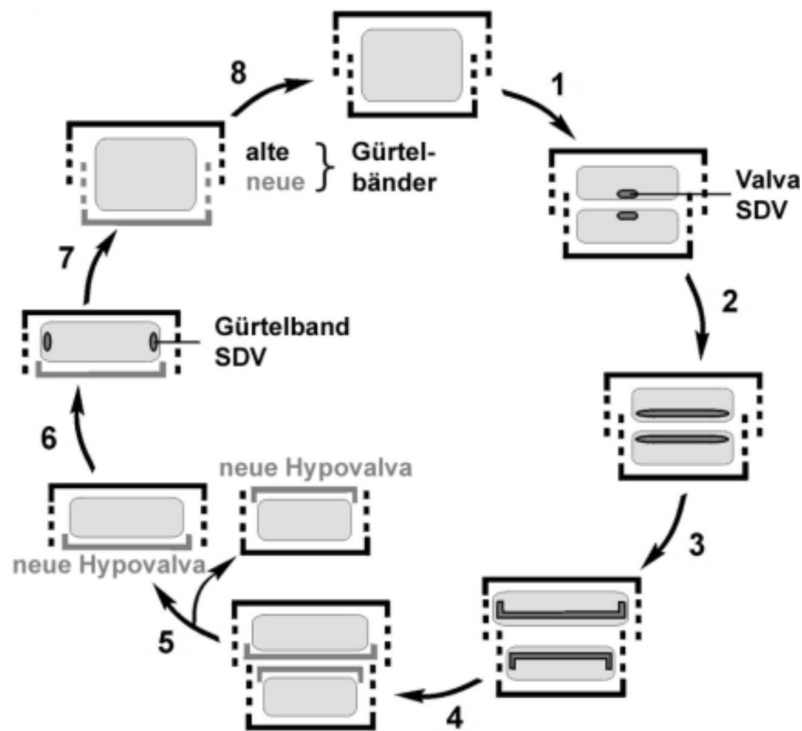


Abbildung 2.6: Zellteilungszyklus radial-symmetrischer Diatomeen (entnommen aus [25]). Dieser Zyklus beinhaltet die Zellmitose (1), Aufbau und Exocytose der neuen Hypovalva (2 bis 5), sowie Aufbau und Exocytose neuer Gürtelbänder (6 bis 8).

zeigt einen Vorschlag für den Mechanismus der Kieselsäuregewinnung aus dem umgebenden Medium [33]. Dieser unterteilt sich in drei einzelne Vorgänge: die Aufnahme, den Transport und die Ablagerung der Kieselsäure. Die Aufnahme monomerer Kieselsäure aus dem umgebenden Wasser erfolgt durch Membranen in der Zellwand. Dadurch entsteht ein Pool aus löslicher Kieselsäure in der Zelle. Die Konzentration muss durch einen Kontrollmechanismus reguliert werden, damit keine frühzeitige und unkontrollierte Kondensation oder Präzipitation stattfindet. Die Kieselsäure muss dann zum Ort der Schalenbildung transportiert und dort aufkonzentriert werden. Für diesen Vorgang existieren zwei unterschiedliche Vorschläge: Transport durch Ionophore und Transport durch **Silica Transport Vesicles (STV)**. Die Ionophore, zum Beispiel Catechol und seine Derivate, halten die Kieselsäure durch Komplexbildung von der Polymerisation ab. Die Komplexe werden am Ort des Schalenaufbaus zerlegt und die Kieselsäure freigesetzt. Alternativ dazu ist ein Mechanismus unter Einbeziehung von Silica-Transport-Vesikeln vorgeschlagen worden, in denen die Kieselsäure in löslicher oder unlöslicher Form transportiert wird.

Die Schale selbst wird dann in einem Bereich, der als **Silica Deposition Vesicle (SDV)** bezeichnet wird, gebildet. In dieser membranumspannten Vesikel herrschen die Reaktionsbedingungen, bei denen der Aufbauprozess der Silicaschale stattfindet. Es wird angenommen, dass das Medium in der Vesikel leicht sauer ist und der pH-Wert etwa 5.5 beträgt [34].

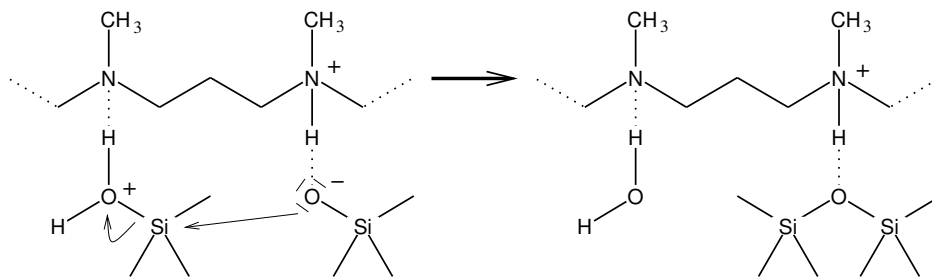


Abbildung 2.7: Vorgeschlagener Mechanismus der Polyamin-katalysierten Kieselsäurekondensation (entnommen aus [36]). Durch Wasserstoffbrückenbindungen mit den Amingruppen werden die Kieselsäuremoleküle nahe genug für die Reaktion zusammengeführt.

Die Schalen sind nicht völlig kompakt, sondern scheinen aus kleinen Partikeln mit einem Durchmesser von etwa 45 nm zu bestehen [29]. In diesem Größenbereich befinden sich auch die Transportvesikel der Diatomeen. BAEUERLEIN stellt daher einen Zusammenhang zwischen den STVs und den Partikeln her [25]. Die Partikel, aus denen die Schale aufgebaut wird, könnten bereits in den STVs durch Kondensation entstehen und dann in die sich bildende Schale eingelagert werden. Nach CHIAPPINO und VOLCANI werden die Lücken zwischen den Partikeln durch Kondensation mit niedermolekularer Kieselsäure geschlossen, so dass eine nahezu kompakte Schale entsteht [35].

Der Zyklus von Zellteilung und Schalenbildung ist in Abbildung 2.6 schematisch dargestellt. Zunächst findet innerhalb der Schale die Zellmitose statt. Die beiden Tochterzellen verbleiben auch danach noch in der alten Schale. Sodann bildet jede Zelle eine SDV, um jeweils eine neue Hypovalva aufzubauen. Die komplette Hypovalva wird durch Exocytose aus der Zelle befördert. Nach diesem Vorgang liegen die beiden Zellen erstmals getrennt vor. Im Anschluss entstehen weitere SDVs, die für die Bildung der neuen Gürtelbänder zuständig sind. Am Ende dieses Prozesses stehen zwei Zellen mit je einer neuen Hypotheka. Da bei einer der Tochterzellen die alte Hypotheka die neue Epitheka darstellt, ist die neue Schale dieser Zelle kleiner als zuvor. Mit jedem Zyklus wird also die Schale einer der Tochterzellen kleiner. Durch gelegentliche Ausbildung komplett neuer Schalen in Folge eines sexuellen Reproduktionsschrittes wird dieses Problem alle paar Generationen behoben.

Da die Bildung der kompletten Schale nach wenigen Minuten abgeschlossen ist, stellt sich die Frage, wie die Kondensationsreaktion der Kieselsäure in leicht saurem Medium so schnell und angesichts der komplizierten Strukturierung der Schale derart gezielt ablaufen kann. Es existiert ein Vorschlag für einen Mechanismus, nach dem monomere Kieselsäuremoleküle durch Wasserstoffbrückenbindungen an die Amingruppen der Polyamine gebunden werden. In Abbildung 2.7 ist dieser Mechanismus dargestellt. Durch die entstandene räumliche Nähe zwischen den Mono-

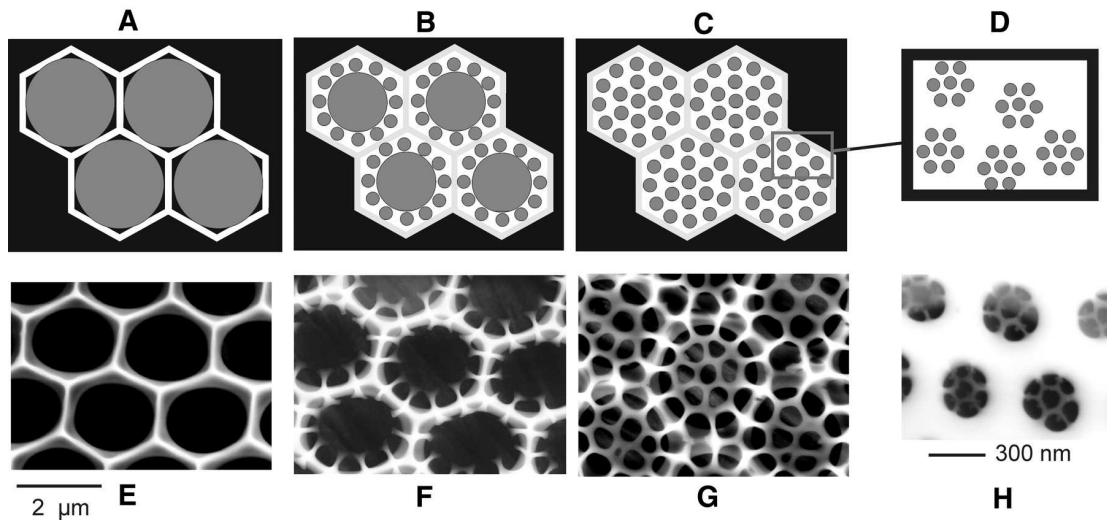


Abbildung 2.8: Phasenseparations-Modell nach SUMPER (entnommen aus [37]). Oben: Schematische Darstellung des Modells; unten: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen einer Diatomeenschale in verschiedenen Stadien des Aufbaus.

meren sollte dann die Kondensationsreaktion katalysiert werden [36]. Dieser Mechanismus wurde inzwischen jedoch wieder verworfen. SUMPER entwarf ein Modell, mit dem die hochsymmetrische Porenbildung in einigen Diatomeenspezies erklärt werden kann [37]. Eine Darstellung dieses Modelles ist in Abbildung 2.8 zu finden. Da die linearen Polyamine aus langen Kohlenwasserstoffketten bestehen, gleichzeitig jedoch protonierbare Amingruppen aufweisen, besitzen sie amphiphilen Charakter. Die Polyamine bilden in der SDV der Diatomee Mikrotröpfchen aus. Es findet also eine Mikrophasenseparation statt. Aufgrund des beschränkten Reaktionsraumes in der flachen SDV ordnen sich die Mikrotröpfchen hexagonal an. In den Zwischenräumen befindet sich dann eine mit Kieselsäure angereicherte, wässrige Lösung. Aufgrund von Wechselwirkungen zwischen polyaminreicher Phase und Kieselsäure bildet sich in den Zwischenräumen festes Silica. Es ergibt sich somit eine hexagonale Porenstruktur der sich bildenden Schale. In die präzipitierte Kieselsäure wird ein Teil der Polyaminmoleküle aus den Tröpfchen eingeschlossen. Diese Verarmung an Polyamin löst einen weiteren Separationsschritt aus, und kleinere Tröpfchen entstehen. Dadurch bilden sich neue Zwischenräume mit feinerer Struktur, die dann ebenfalls mit Silica ausgefüllt werden. Durch mehrfache Wiederholung dieses Vorganges kann eine regelmäßige, hierarchisch-selbstähnliche Struktur erhalten werden, wie sie auch bei einigen Diatomeenarten beobachtet wird.

Nach neueren Untersuchungen wird davon ausgegangen, dass noch andere Vorgänge für die Porenbildung in der Diatomeenschale verantwortlich sein müssen. Es konnte zwar gezeigt werden, dass eine Reaktion von Kieselsol mit Silaffin-1A₁ zu einer porösen Silica-Struktur führt [38]. Allerdings scheint Silaffin-2A in diesem Prozess ebenfalls eine bedeutende Rolle zu spielen. Da

Silaffin-2A die Bildung eines Silica-Präzipitates inhibiert und nicht beschleunigt, wird davon ausgegangen, dass Abschnitte der SDV, welche Silaffin-2A enthalten, den Ort der späteren Poren festlegen. Das Muster und die Anzahl der Poren in der Schale werden durch das Verhältnis der verschiedenen Silaffin-Sorten zueinander sowie von deren Position in der SDV bestimmt.

VRIELING et al. entwarfen ein alternatives Modell für die Vorgänge in den SDVs von Diatomeen [39, 40]. Dabei wird angenommen, dass kleine, organische Moleküle wie die linearen Polyamine und die Silaffine für die Bildung von kleinen Silicapartikeln aus niedermolekularen Kieselsäurespezies sorgen, wobei die organischen Moleküle vollständig in die Partikel eingeschlossen werden. Diese Partikel verdichten sich und wechselwirken mit Aggregaten von großen Peptiden, so dass sich Strukturen im Bereich von über 50 nm bilden. Auf diese Weise wird die Entstehung einer Mesophase erreicht. Durch den weiteren Antransport von Peptiden und Kieselsäure wachsen die Strukturen innerhalb der SDV zur Silica-Schale heran. Die Peptid-Aggregate werden aus der fertigen Silica-Schale entfernt und hinterlassen dabei Löcher, welche letztendlich das Porensystem der Diatomeenschale darstellen. Eine genauere Beschreibung dieses Modelles befindet sich in Abbildung 2.9.

Dieses Modell liefert VRIELING zufolge im Gegensatz zu Ansätzen, welche lediglich auf kleine Polyamine und Oligopeptide wie Silaffin-1A zurückgreifen, eine bessere Erklärung für die Prozesse, die zur Strukturierung der Diatomeenschalen führen. Die Poren der Diatomeenschalen können Durchmesser von mehreren hundert Nanometern aufweisen. Es sollte jedoch nicht möglich sein, dass Strukturen in dieser Größenordnung ausschließlich von einzelnen organischen Molekülen mit relativ geringer Molmasse erzeugt werden, zumal die Polyamine und die Silaffine bei Kontakt mit Kieselsäure schnell und irreversibel in die sich bildenden Silicapartikel eingeschlossen werden.

Bisherige biomimetische Untersuchungen der Vorgänge, die zur Bildung der Diatomeenschalen führen, wurden unter anderem von SUMPER und KRÖGER durchgeführt [4, 41, 42]. Dabei wurden aus den Diatomeenschalen extrahierte lineare Polyamine und Silaffine des Typs Silaffin-1 eingesetzt, um während der Kondensationsreaktion von Kieselsäure eine Präzipitation auszulösen. Die Bildung eines Präzipitates konnte ausschließlich in Gegenwart von multivalenten Anionen beobachtet werden. In diesen Experimenten wurden stets sphärische Silicapartikel erhalten. Der Durchmesser dieser Partikel konnte jedoch durch Einstellung der Reaktionsparameter wie zum Beispiel der Konzentration der multivalenten Anionen beeinflusst werden.

YUAN und JIN führten Kieselsäurekondensationsreaktionen unter Einsatz synthetisch hergestellter, linearer Polyethylenimine durch [43–45]. Die Konzentration des Polyamins wurde dabei im Bereich von einigen Massenprozent variiert. Das Produkt dieser Reaktionen waren Präzipitate mit unterschiedlichen Morphologien. In Abhängigkeit von der Polyaminkonzentration konnte plättchenförmiges beziehungsweise faserartiges Silica isoliert werden.

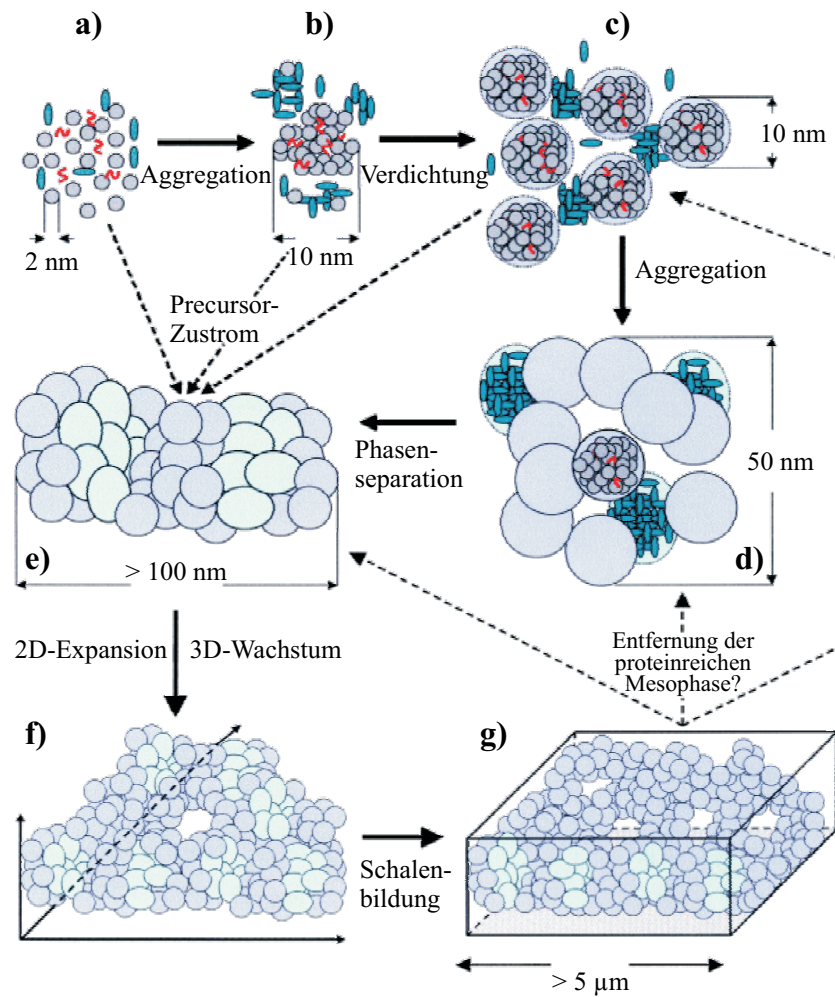


Abbildung 2.9: Modell für die Bildung der Silica-Schalen von Diatomeen nach VRIELING (entnommen aus [39]). a: In der neu gebildeten SDV befinden sich Silaffine und/oder Polyamine (rote, gebogene Linien), größere Peptide (grüne Ellipsen) und Kieselsäure, die schnell kleine Silicapartikel bildet (kleine, graue Kreise). b: Silaffine, Polyamine sowie der vorherrschende pH-Wert und ein kontinuierlicher Eintrag von Kieselsäure in die SDV sorgen für eine rapide Aggregation von Silicapartikeln. In der Folge dieses Prozesses werden die kleinen, organischen Moleküle komplett in die sich bildende Struktur eingeschlossen, während die größeren Peptidmoleküle mit dem Silica und einander wechselwirken. c: Die Aggregate aus Silica, Silaffinen und Polyaminen verdichten sich zu größeren Strukturen (große, hellblaue Kreise), die wiederum mit den wachsenden Aggregaten der größeren Peptide (den Precursoren der Mesophase) wechselwirken. d: Die fortgeschrittene Aggregation führt zu noch größeren Silica-Silica- und Silica-Peptid-Aggregaten (hellgrüne Ellipsen), die Strukturen im Größenbereich von etwa 50 nm ausbilden. e: Die verdichteten Partikel der Mesophase wachsen zu Gebilden mit mehr als 100 nm Durchmesser an. f: Dem ständigen Zustrom von Peptiden und Kieselsäure in die SDV folgend, ergibt sich eine 2-dimensionale Expansion und ein 3-dimensionales Wachstum. g: Die großen Peptide verbleiben nicht in der fertigen Silica-Schale und geben somit die Porenstruktur frei.

2.2 Mechanismen der Kondensation von Kieselsäure

Das Ziel dieser Arbeit ist es, den Einfluss von bioanalogen Polymeren auf die Kondensationsreaktion der Kieselsäure zu untersuchen. Dazu ist ein Verständnis der Grundlagen der Kieselsäurekondensation unerlässlich. Im folgenden Abschnitt wird daher eine Zusammenfassung der Abläufe während der verschiedenen Stadien der Kondensationsreaktion gegeben. Der Großteil der hier dargestellten Informationen stammt aus einem der Standardwerke zur Kieselsäurekondensation von ILER [46].

2.2.1 Eigenschaften der Monokieselsäure

Monokieselsäure ist eine sehr schwache Säure, deren pK_s -Wert 9.9 beträgt. Es ist jedoch nicht nur möglich, Monokieselsäure zu deprotonieren, sie kann im stark sauren Milieu auch protoniert werden. Bei einem pH-Wert von 2 liegt Monokieselsäure in Lösung als neutrales Molekül vor. Dies ist ihr **isoelektrischer Punkt**.

Monokieselsäure besitzt eine Löslichkeit von etwa 100 bis 130 ppm beziehungsweise von 5.5 bis 7.1 mM. Der experimentelle Mittelwert liegt bei 120 ppm oder 6.6 mM. Bei höheren Konzentrationen setzt eine Kondensationsreaktion ein, deren Produkt amorphes Silica ist. Die Löslichkeit ist vom pH-Wert abhängig. Sie durchläuft ein Minimum bei einem pH-Wert von 7, steigt leicht bei niedrigeren pH-Werten und zeigt einen starken Anstieg im basischen Bereich. Die Anwesenheit von Metallkationen, zum Beispiel von Aluminium oder Eisen, setzt die Löslichkeit stark herab. Sie kann auf diese Weise bis unter 10 ppm abgesenkt werden.

2.2.2 Kondensation zu Oligomeren

Eine Kondensationsreaktion findet statt, wenn die Konzentration der Monokieselsäure die Löslichkeitsgrenze überschreitet. Die Reaktion folgt dabei ionischen Mechanismen. Da am isoelektrischen Punkt keine geladene Spezies auftritt, findet bei einem pH-Wert von 2 auch keine Kondensationsreaktion statt. Liegt der pH-Wert unter 2, ist die ionische Spezies protonierte Monokieselsäure. Liegt er oberhalb von 2, ist es deprotonierte Monokieselsäure. Im frühen Stadium der Reaktion ist die Reaktionsgeschwindigkeit jeweils proportional zur Konzentration der H_3O^+ -Ionen beziehungsweise zur OH^- -Ionen-Konzentration. Die ionischen Monokieselsäurespezies machen aufgrund der geringen Säurestärke und der geringen Basenstärke des Monokieselsäuremoleküles nur einen geringen Teil der Gesamtkonzentration der Monokieselsäure aus. Daher ist ihre Konzentration geschwindigkeitsbestimmend für die Kondensationsreaktion.

Die Reaktion führt vom Kieselsäuremonomer über Oligomere zu polymeren Silicapartikeln. Dabei bilden sich möglichst hoch kondensierte Spezies aus. Die Bildung einer maximalen Anzahl von Siloxangruppen ist bevorzugt. Gleichzeitig wird die Zahl der Silanolgruppen so klein wie möglich gehalten. Dadurch wird eine günstige Entropiebilanz erreicht, da auf diese Weise

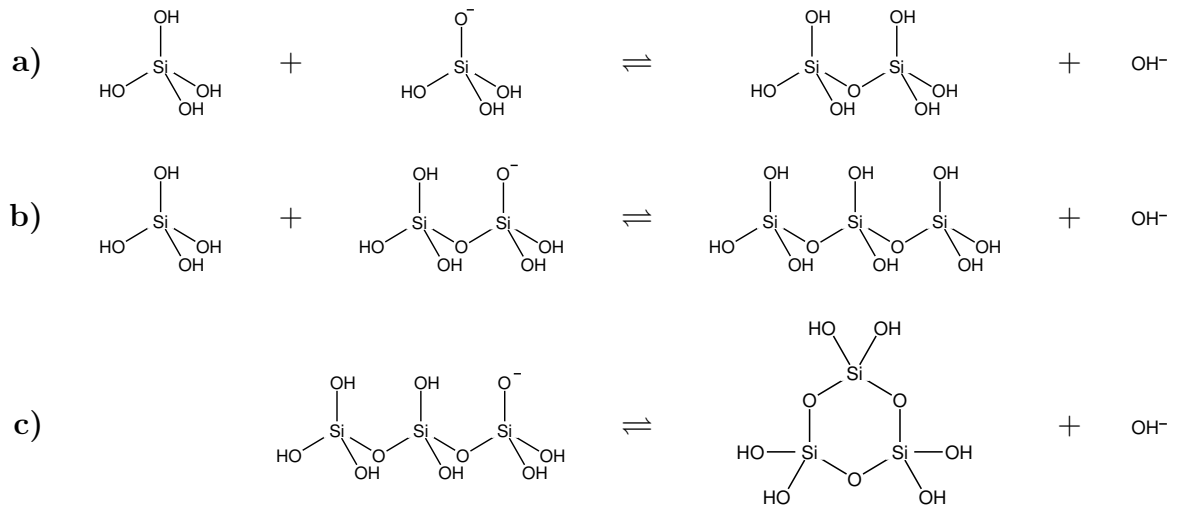


Abbildung 2.10: Oligomerisierung von Kieselsäure oberhalb eines pH-Wertes von 2. a: Dimerisierungsreaktion unter Beteiligung von deprotonierter Monokieselsäure. b: Trimerisierung; die höher kondensierte Spezies ist stets der negativ geladenen Reaktionspartner. c: Nach der Trimerisierung ist eine intramolekulare Kondensation unter Ringschluss möglich. Die betreffende Spezies muss dazu negativ geladen sein [46].

die Zahl der freigesetzten Wassermoleküle maximiert wird. Bei kondensierten Spezies weisen die Silanolgruppen eine höhere Acidität auf als bei Monokieselsäure. Der pK_S -Wert sinkt im Laufe der Reaktion von 9.9 auf etwa 6.7 bei großen Silicapartikeln.

Bei einem pH-Wert von über 2 läuft die gesamte Reaktion unter Beteiligung neutraler und negativ geladener Spezies ab. Im ersten Reaktionsschritt, der Dimerisierung, reagiert ein neutrales Kieselsäuremonomer mit einem monomeren Kieselsäureanion (Abbildung 2.10 a). Da es eine höhere Acidität als das Monomer besitzt, stellt das Dimer bei der Bildung des Trimers die negativ geladene Spezies dar, während das Monomer bei dieser Reaktion immer neutral ist (Abbildung 2.10 b). Entsprechend dieser Regel ist die höher kondensierte Spezies stets der negativ geladene Reaktionspartner.

Bereits ab dem Zeitpunkt, an dem Trimere vorliegen, ist es möglich, dass sich cyclische Oligomere bilden. Da diese höher kondensiert sind als die linearen Analoga, ist die Ringbildung bevorzugt. Bei fortschreitender Kondensation können sich dreidimensional strukturierte Oligomere ausbilden, die noch höhere Kondensationsgrade aufweisen. Die stabilsten Spezies in diesem Stadium der Reaktion sind das cyclische Tetramer, das trigonal-prismatische Hexamer und ganz besonders das kubische Oktamer, welches sich durch einen hohen Kondensationsgrad und eine geringe Ringspannung auszeichnet. Das Oktamer gilt als Ausgangspunkt für die Bildung von Partikeln durch die Anlagerung weiterer Kieselsäure.

2.2.3 Partikelwachstum

Wenn sich erst einmal größere Oligomere gebildet haben, sind diese der Ausgangspunkt für die Bildung von Silicapartikeln. Bei diesem Prozess lagern sich kleinere Kieselsäurespezies an. Da die Silanolgruppen durch die fortschreitende Kondensation immer acider werden, ist das Oligomer ab einem bestimmten Punkt permanent negativ geladen. Dadurch wird es zum idealen Reaktionspartner für neutrale Kieselsäurespezies. Fortan wird eine Reaktion dieser Spezies bevorzugt mit den wachsenden Partikeln stattfinden. Die Kondensation der niedermolekularen Spezies untereinander wird hingegen zurückgedrängt. Die Phase der Keimbildung ist somit praktisch abgeschlossen.

Stabile Silicapartikel besitzen einen Durchmesser von mindestens 5 nm oder eine entsprechende Molmasse von etwa 100.000 g/mol. Das entspricht einem Partikel aus etwa 1500 Kieselsäureeinheiten. Kleinere Partikel besitzen eine so große Oberflächenenergie, dass sie leicht wieder zerfallen können.

Die Oberfläche eines Silicapartikels ist mit OH-Gruppen überzogen. Da die Acidität dieser Gruppen mit dem Polymerisationsgrad der Kieselsäure zunimmt, ist ein Teil von ihnen deprotoniert. Dies führt zu einer negativen Oberflächenladung der Partikel. Diese negative Ladung stabilisiert die Partikel und verhindert, dass sich die Partikel einander annähern und durch Kondensation miteinander verbinden. Durch Eliminierung der Oberflächenladung oder Einsatz verbrückend wirkender Agenzien kann jedoch die Bildung eines Gels oder eines Präzipitates erreicht werden.

2.2.4 Sole, Gele, Präzipitate

Ein Silica-Sol ist eine stabile Dispersion aus Silicapartikeln. Da die Partikel zumeist einen Durchmesser von deutlich unter 1000 nm aufweisen, sehen Sole wie klare Lösungen aus. Mit einem Laserstrahl kann jedoch der sogenannte TYNDALL-Effekt nachgewiesen werden, bei dem das Laserlicht an den Partikeln gestreut und der Strahl somit sichtbar wird.

Bei einem Gel hingegen haben sich die Partikel zu einem Netzwerk verbunden. Das Besondere an Gelnetzwerken ist, dass die feste Komponente einen sehr geringen Volumenanteil des Gels ausmacht. Stabile Gelnetzwerke bilden sich bereits bei Volumenanteilen von unter einem Prozent. Wollte man ein Gelnetzwerk als eine Packung von Kugeln betrachten, so stellt sich heraus, dass es nicht möglich ist, den Kugeln eine einheitliche Koordinationszahl zuzuweisen. Tabelle 2.1 ist zu entnehmen, dass bei einer Koordinationszahl von 3 die Raumerfüllung (=Volumenanteil) 5.55 % beträgt. Dies ist ein zu hoher Wert für Gele. Allein aus Partikeln mit der Koordinationszahl 2 lässt sich jedoch kein Netzwerk aufbauen. Daher bestehen Gele aus einem Gemisch von Partikeln mit den Koordinationszahlen 2 und 3. Das Mengenverhältnis dieser beiden Koordinationsarten zueinander bestimmt den Volumenanteil im Gel. Eine schematische Darstellung von auf diese Weise aufgebauten Gelnetzwerken ist in Abbildung 2.11 zu sehen.

Tabelle 2.1: Zusammenhang zwischen Koordinationszahl und Raumerfüllung. Die geringe Raumerfüllung von Gelen kann nur durch eine gemischte Koordinationszahl zwischen 2 und 3 erreicht werden. Partikel mit der Koordinationszahl 3 stellen Netzwerkverzweigungen dar, während die Koordinationszahl 2 linear koordinierte Kettenglieder kennzeichnet. Je länger die Kette zwischen den Abzweigungen ist, desto geringer wird die Raumerfüllung.

Koordinationszahl	Raumerfüllung
3,3, ...	5.55 %
3,2,3, ...	1.39 %
3,2,2,3, ...	0.62 %
3,2,2,2,3, ...	0.35 %
3,2,2,2,2,3, ...	0.22 %

Der Bildungsprozess eines Gels ist schematisch in Abbildung 2.12 dargestellt. Im gesamten Sol verbinden sich zunächst jeweils einige wenige Partikel zu kurzen Ketten. Die Verbindung zweier Partikel erfolgt dabei durch Kondensation der oberflächlichen Silanolgruppen beider Partikel zu verbrückenden Siloxanbindungen. So entstehen kleine Gruppen von Partikeln in der Lösung. Diese kleinen Einheiten aus miteinander verbundenen Partikeln nennt man **Mikrogele**. Mikrogele

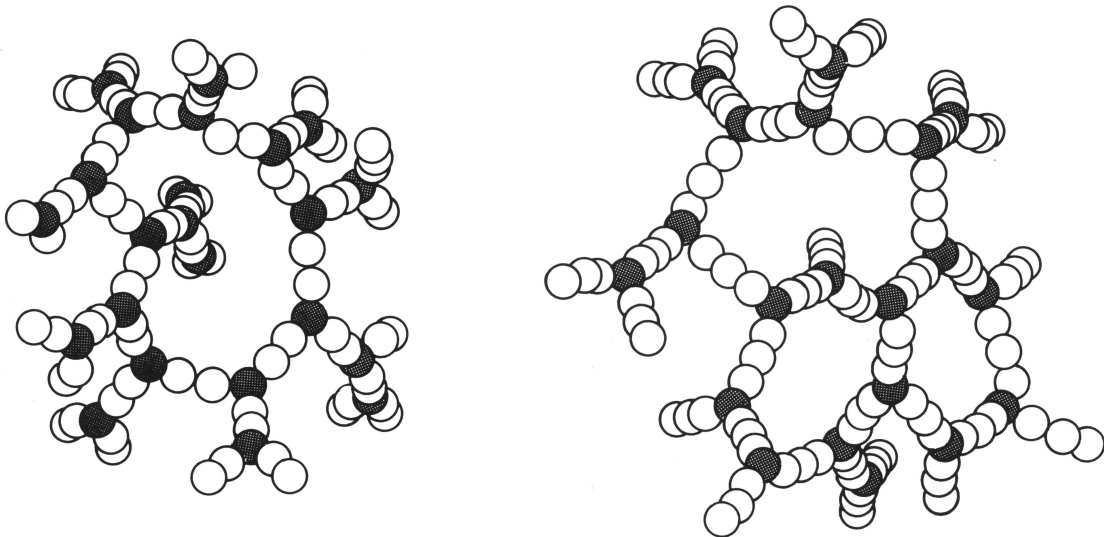


Abbildung 2.11: Schematische Darstellung eines Gelnetzwerkes (entnommen aus [46]). Links: Ein Gelnetzwerk mit Partikeln der Koordinationszahlen 3,2,2,3; rechts: Ein Gelnetzwerk mit Partikeln der Koordinationszahlen 3,2,2,2,3. Die schwarzen Kugeln weisen eine Koordinationszahl von 3 auf, die weißen eine Koordinationszahl von 2 auf.

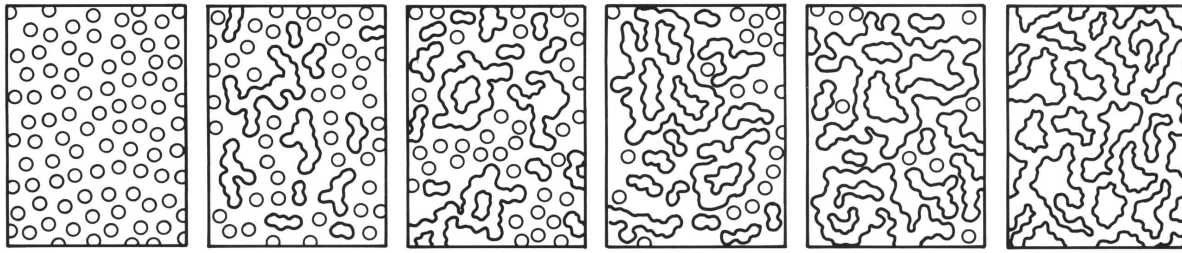


Abbildung 2.12: Prozess der Gelbildung (entnommen aus [46]). Zunächst verbinden sich einige Partikel zu kleinen Gruppen, den Mikrogelen. Durch Anlagerung weiterer Partikel wachsen die Mikrogelregionen. Wenn diese Regionen einen Volumenanteil von 50 % der Lösung ausmachen, erstarrt die Flüssigkeit, und der Gelpunkt ist erreicht.

haben die gleiche Anzahl an Partikeln pro Volumeneinheit wie das Sol aus dem sie entstanden sind. Daher weisen sie auch die gleiche Dichte auf. Sie sinken nicht zu Boden und sind für das bloße Auge nicht sichtbar. Die Regionen des Mikrogels wachsen auf Kosten der Solregionen. Bei einem Volumenanteil von 50 % nimmt die Viskosität plötzlich zu. Der Gelpunkt ist erreicht.

Ein Präzipitat ist ein Aggregat von Partikeln, bei dem die Partikel deutlich dichter gepackt sind als in einem Gel. In einem Präzipitat liegen die Partikel dicht und ohne besondere Ordnung beieinander. Daher besitzt es eine höhere Dichte als die umgebende Lösung und sinkt zu Boden.

Ob ein Silica-Sol stabil ist oder sich die Partikel zusammenlagern, wird von vielen Faktoren beeinflusst. Kleine Partikel können sich besser verbinden als große, da bei größeren Partikeln die kinetische Energie bei einem Zusammentreffen zu groß ist, als dass eine Bindung hergestellt werden könnte. Die beiden Partikel trennen sich wieder. Bei einer höheren Konzentration der Partikel ist ein Zusammentreffen wahrscheinlicher. Daher ist die Gelbildungsgeschwindigkeit umgekehrt proportional zum Partikeldurchmesser und proportional zur Partikelkonzentration. Auch die Ladung der Oberflächen spielt eine wichtige Rolle. Da Silicapartikel und -oberflächen sich wegen gleichsinnig negativer Ladung gegenseitig abstoßen, ist die Bildung eines Gels oder gar eines Präzipitates behindert. Sind die Partikel zu stark geladen, also zu einem großen Teil deprotoniert, können sich die Teilchen einander nicht annähern, und es entsteht ein stabiles Sol. Ist die Ladung geringer, so können sich die Partikel zusammenlagern. Dabei werden sie sich derartig anordnen, dass die Abstoßungskräfte minimal sind. Wenn sich zum Beispiel zwei Partikel bereits verbunden haben, so wird ein drittes Teilchen sich so anlagern, dass die drei Partikel idealerweise einen 180°-Winkel bilden. Somit kommt es zur Bildung einer Kette. Bei einer Annäherung von der Seite müsste sich das dritte Teilchen entgegen einer größeren Abstoßung, nämlich der von **zwei** negativ geladenen Partikeln, anlagern. Auf diese Weise entstehen also Ketten, die durch Verzweigung zu einem Gelnetzwerk führen. Ist die Ladung der Partikeloberflächen sehr gering, so können sich die Partikel leicht einander annähern. Es entsteht eine dichte Packung von Partikeln, ein Präzipitat.

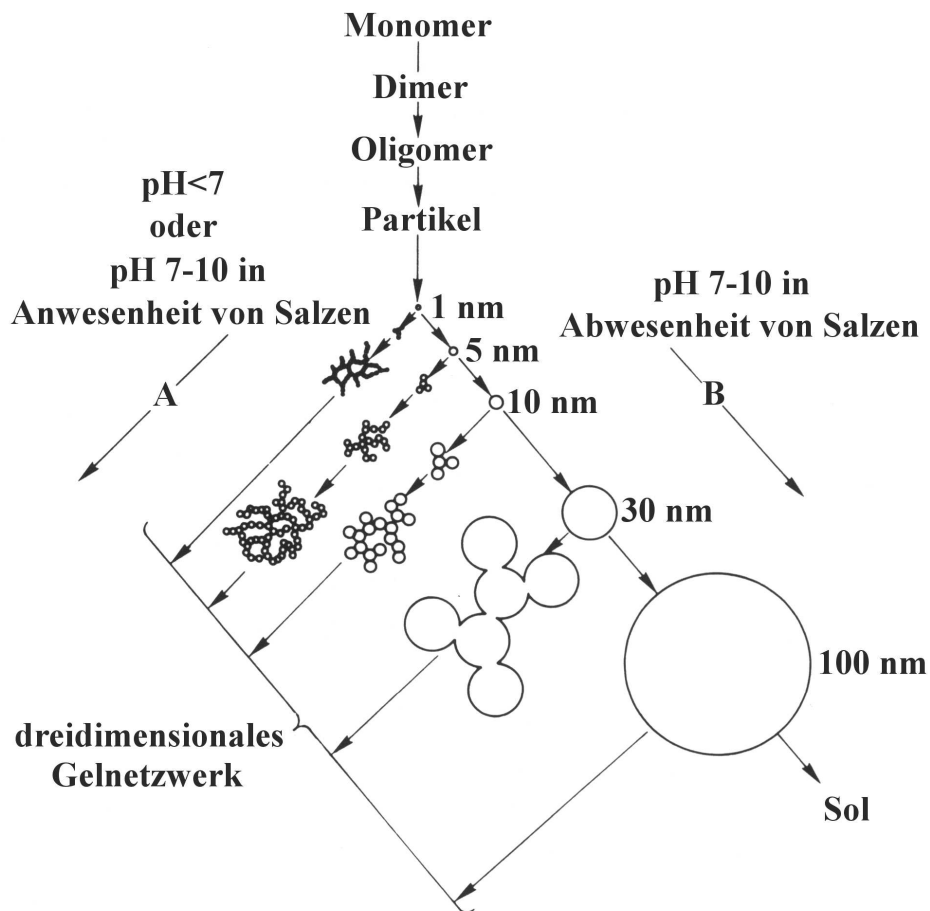


Abbildung 2.13: Übersicht über die einzelnen Schritte der Kondensation (entnommen aus [46]). Weg A: Bildung eines Gels im sauren pH-Bereich oder im basischen in Anwesenheit von Salzen. Weg B: Ausbildung eines stabilen Sols im basischen Medium und in Abwesenheit von Salzen.

Die Oberflächenladung von Silicapartikeln kann auf vielerlei Art beeinflusst werden. Eine Möglichkeit besteht darin, den pH-Wert zu variieren. So führt eine Erhöhung des pH-Wertes zu einer zunehmenden Deprotonierung der Silanolgruppen und somit zu einer höheren Oberflächenladung. Dies sind Bedingungen für ein stabiles Sol. Ein zu hoher pH-Wert führt jedoch zur Auflösung der Silicapartikel durch Hydrolyse. Ein niedriger pH-Wert destabilisiert das Sol. Meist kann so jedoch nur ein Gel, aber kein Präzipitat erzeugt werden. Ein anderer Weg um die Ladung der Silicaoberfläche abzuschwächen, ist die Zugabe von Alkali- oder Erdalkalimetallkationen. Diese bilden eine Doppelschicht auf der Oberfläche der Partikel aus, so dass deren Ladung abgeschirmt wird. Auf diese Weise kann auch bei höherem pH-Wert ein Gel erhalten werden. In Abbildung 2.13 sind die Möglichkeiten zur Bildung von Solen und Gelen dargestellt.

Die Bildung eines Präzipitates hingegen erfordert nahezu eine komplette Neutralisation der Oberflächenladung. Dazu sind ein niedriger pH-Wert und die Anwesenheit eines Salzes erforderlich. Eine gegenseitige Annäherung der Partikel ist nun leicht möglich, und ein dicht gepack-

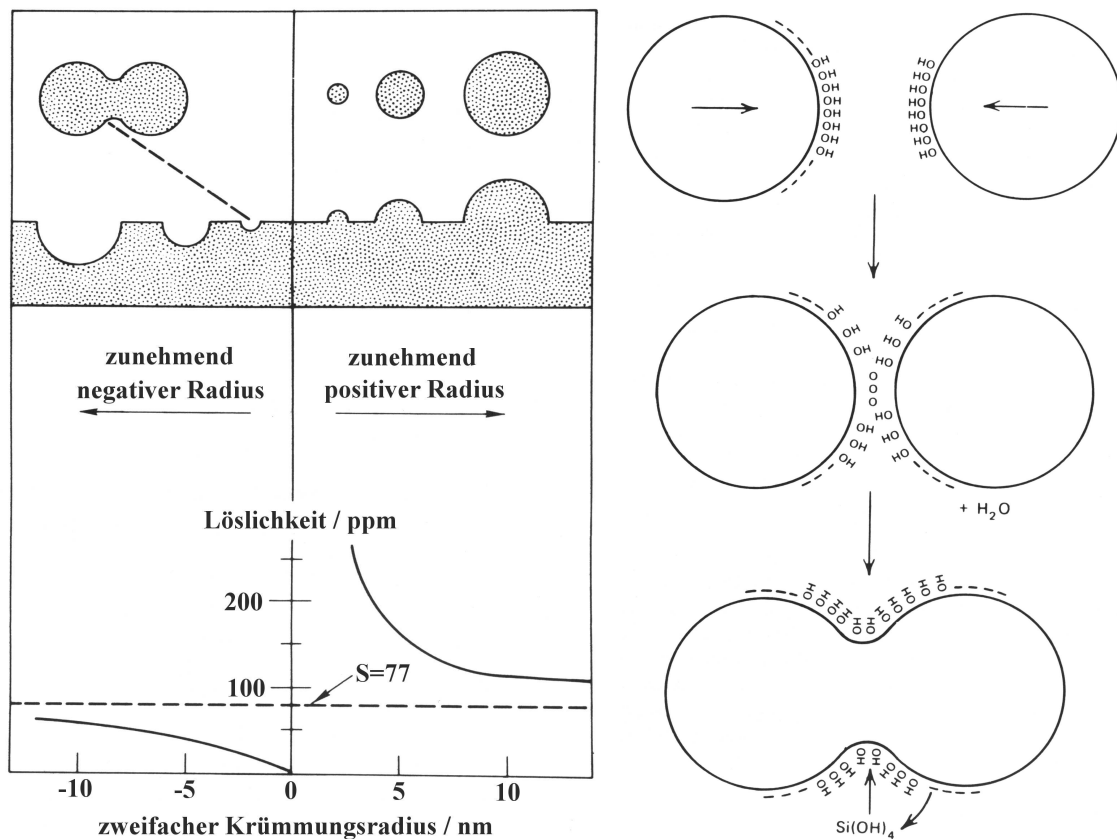


Abbildung 2.14: Löslichkeit von Silicapartikeln in Abhängigkeit von ihrem Radius (entnommen aus [46]). Aus dem Diagramm auf der linken Seite ergibt sich nicht nur, dass sich kleinere Silicapartikel leichter auflösen als große. Konkave Oberflächen begünstigen nämlich die Abscheidung von Kieselsäure in starkem Maße. Dieses Phänomen führt zur Verstärkung der Verbindungsstelle zweier Silicapartikel (rechts). Die Kieselsäure für diesen Vorgang stammt aus der freien Lösung und von den konvexen Bereichen der Partikel, wo die Löslichkeit höher ist.

tes Präzipitat entsteht. Eine Alternative hierzu ist der Einsatz eines verbrückenden Agens. Ein mehrfach positiv geladenes Polymer, ein sogenannter Polyelektrolyt, ist in der Lage, sich durch elektrostatische Kräfte an die Oberfläche eines Partikels zu binden. Da ein großes Polymer nicht komplett an die Oberfläche adsorbieren kann, ragt ein Teil des Moleküls in die freie Lösung. Dort kann es wie eine Angel ein zweites Partikel einfangen und bringt auf diese Weise beide Partikel zusammen.

Der Mechanismus der Zusammenlagerung von Partikeln besteht nicht nur aus einer einzelnen Kondensationsreaktion, durch die die Partikel verbunden werden. Nach diesem ersten Schritt muss die Verbindung zwischen den Teilchen gefestigt werden. Bei diesem Vorgang ist es relevant, dass die Löslichkeit der Silicapartikel von ihrem Radius, genauer gesagt von der Krümmung ihrer Oberfläche abhängig ist (siehe Abbildung 2.14). Ein kleiner, positiver Radius, also eine stark

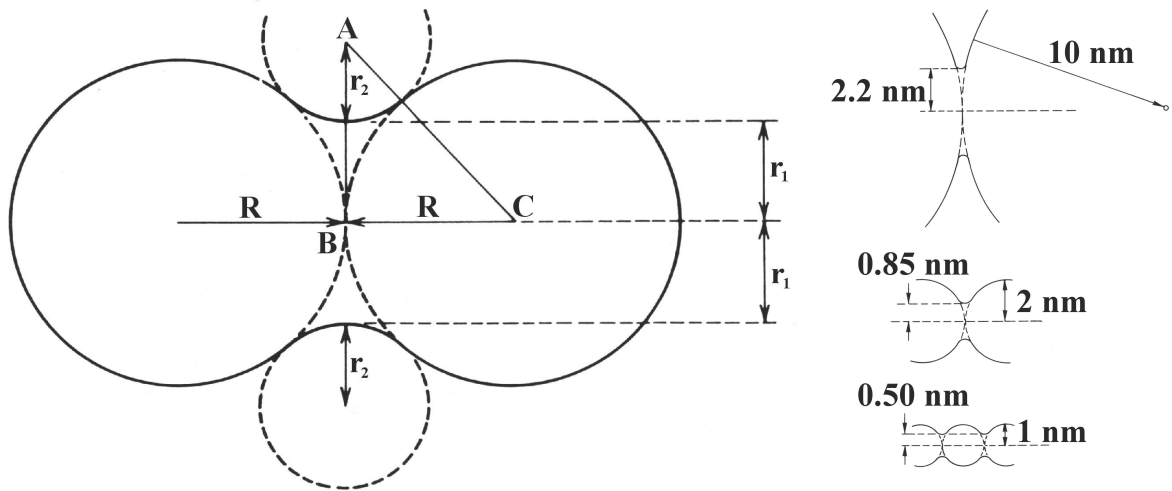


Abbildung 2.15: Grundlagen der Partikelalterung (entnommen aus [46]). Das rechtwinklige Dreieck ABC setzt über den Satz des PYTHAGORAS die Radien R , r_1 und r_2 in Beziehung zueinander. Unter anderem durch Verwendung der OSTWALD-FREUNDLICH-Gleichung, die die Löslichkeit in Abhängigkeit vom Radius bestimmt, kann der Radius des Flaschenhalses r_1 nach dem Alterungsprozess aus dem Radius der Primärpartikel R erhalten werden. Aus beispielhaften Rechnungen ergibt sich, dass der Flaschenhals bei großen Partikeln sehr dünn ausfällt, während kleinere Partikel durch einen Flaschenhals, der nahezu dem Radius der Primärpartikel entspricht, fest miteinander verbunden werden.

konvexe Oberfläche führt zu einer hohen Löslichkeit. Dagegen geht sie bei einer stark konkaven Oberfläche (kleiner, negativer Radius) gegen Null. Ein negativer Radius tritt auf, wenn zwei Partikel sich einander annähern und zusammenkondensieren. Am Berührungspunkt sinkt die Löslichkeit schlagartig auf Null, so dass um diesen Punkt herum die Verbindung der Partikel sofort durch ankondensierende Kieselsäure verstärkt wird.

Nach der Verbindung der Partikel ist die Reaktion noch nicht beendet. Der Ausbau der Verbindungsstellen zwischen den Partikeln setzt sich noch weiter fort. Diesen Prozess nennt man **Alterung**. Die Verbindungsstellen werden aufgrund ihrer Form auch **Flaschenhälse** genannt. Mit der Zeit nimmt nicht nur die Stärke der Flaschenhälse zu, sondern es werden auch die konvexen Bereiche der Partikel abgebaut. Somit wird das Gefälle der Löslichkeit von den Bereichen mit negativem Radius zu den Bereichen mit positivem Radius eliminiert. De facto findet also ein Materialtransport statt, der über das Gleichgewicht mit der Kieselsäure in der Lösung abläuft. Auf diese Weise entsteht aus zwei Partikeln mit sphärischer Gestalt ein einzelnes, ovales Partikel und aus einer Kette von Partikeln idealerweise ein zylindrischer Stab. In der Realität wird jedoch die Stärke des Flaschenhalses durch den Radius der verbundenen Partikel bestimmt. Abbildung 2.15 enthält einige Darstellungen zur Erläuterung der zugrunde liegenden mathematischen Überlegungen.

Der Flaschenhals besitzt konvexe und konkave Oberflächeneigenschaften. Auf der einen Seite existiert der Radius r_2 , der ein Maß für die Einbuchtung des Flaschenhalses darstellt. Der Radius r_1 hingegen läuft um die Mittelachse der Partikelkette und stellt somit den konvexen Anteil der Krümmung am Flaschenhals dar. Den effektiven negativen Radius r_n erhält man aus diesen beiden Radien durch Gleichung 2.1.

$$\frac{2}{r_n} = \frac{1}{r_1} - \frac{1}{r_2} \quad (2.1)$$

Die Strecken $(r_1 + r_2)$, R und $(R + r_2)$ ergeben ein rechtwinkliges Dreieck. Daher gilt nach PYTHAGORAS die Gleichung 2.2. R steht für den Radius der Primärpartikel, aus denen die Kette aufgebaut ist.

$$(R + r_2)^2 = (r_1 + r_2)^2 + R^2 \quad (2.2)$$

Die Abhängigkeit der Löslichkeit vom Radius erhält man aus der OSTWALD-FREUNDLICH-Beziehung (Gleichung 2.3) mit der Löslichkeit des Partikels S , dessen Radius r , der Löslichkeit eines Partikels mit unendlichem Radius S_i (gleichbedeutend mit der Löslichkeit einer flachen Oberfläche) und einer stoffspezifischen, temperaturabhängigen Konstanten K . Nun ist noch zu beachten, dass das Wachstum des Flaschenhalses zum Stillstand kommt, wenn der Unterschied in der Löslichkeit zwischen dem Flaschenhals S_n und der Partikeloberfläche S_R vernachlässigbar klein wird (siehe Gleichung 2.4). Unter Einbeziehung von Gleichung 2.3 kann S_i eliminiert werden, und man erhält Gleichung 2.5. Mit den Gleichungen 2.1, 2.2 und 2.5 kann nun bei bekanntem Partikelradius R der letztendlich zu erwartende Radius des Flaschenhalses r_1 errechnet werden.

$$S_n/S_i = e^{K/r_n} \quad (2.3)$$

$$S_R - S_i = S_i - S_n \quad (2.4)$$

$$e^{K/r_n} + e^{K/R} = 2 \quad (2.5)$$

Aus diesen theoretischen Überlegungen ergibt sich, dass r_1 für kleine R in der gleichen Größenordnung liegt wie R . Dies gilt für Partikel bis zu einem Durchmesser von etwa einem Nanometer. Der Radius des Flaschenhalses r_1 wächst zwar mit R , bleibt jedoch für größere Partikel weit hinter deren Radius zurück. Somit ist die Verbindung zwischen großen Silicapartikeln nur schwach. Die Verbindung wird wieder gebrochen, so dass sich Partikel ab einer bestimmten Größe nicht mehr permanent verbinden können. Kleine Partikel hingegen sind besser in der Lage, sich zu verbinden und bilden stabile Netzwerke.

Kapitel 3

Grundlagen der analytischen Methoden

In diesem Kapitel werden die Grundlagen der in dieser Arbeit eingesetzten Methoden erläutert. Dabei werden lediglich die Prinzipien der einzelnen Methoden behandelt. Die verwendeten Geräte, Messparameter, sowie die genaue Durchführung der Messungen wird in Kapitel 4 beschrieben.

3.1 Molybdat-Methode

Um die Kinetik der Kieselsäurekondensation zu verfolgen, wird eine Methode zur Bestimmung der Kieselsäurekonzentration benötigt. Durch zeitabhängige Messungen kann ein Konzentrations-Zeit-Diagramm erhalten werden, auf dessen Basis kinetische Betrachtungen durchführbar sind. Da die Kieselsäure selbst im elektromagnetischen Spektrum von Infrarot bis Ultraviolett nicht absorbiert und auch viele andere direkte Messverfahren ungeeignet sind, muss die Konzentration der Kieselsäure indirekt bestimmt werden. Die sogenannte Molybdat-Methode dient dem Nachweis von Kieselsäure in wässrigen Lösungen. Sie wurde im Jahr 1953 von ALEXANDER entwickelt und vorgestellt [47]. Das praktische Verfahren ist in Abbildung 3.1 schematisch dargestellt. Zunächst wird eine saure Molybdatlösung hergestellt. Dazu wird eine Ammoniumheptamolybdatlösung mit Schwefelsäure versetzt, so dass der pH-Wert der resultierenden Lösung in etwa 1 beträgt. Das Heptamolybdation, welches aus sieben kantenverknüpften Molybdat-Oktaedern besteht, wandelt sich in saurer Lösung unter Kondensation in das Dodecamolybdation um, das die KEGGIN-Struktur aufweist. In dieser Struktur sind jeweils drei Oktaeder über Kanten miteinander verknüpft. Vier dieser Gruppen bilden durch Eckenverknüpfung das nach seinem Entdecker KEGGIN-Ion benannte Isopolyanion. In der Mitte der Struktur befindet sich ein Hohlraum, der tetraedrisch von Sauerstoffatomen umgeben ist. Im Isopolyanion befinden sich dort zwei Hydroniumionen [48]. Wird zu dieser Lösung Kieselsäure gegeben, lagert sich Monokieselsäure in diesen Hohlraum ein. Die resultierende Struktur, ein Heteropolyanion, ist in Abbildung 3.2 zu sehen.

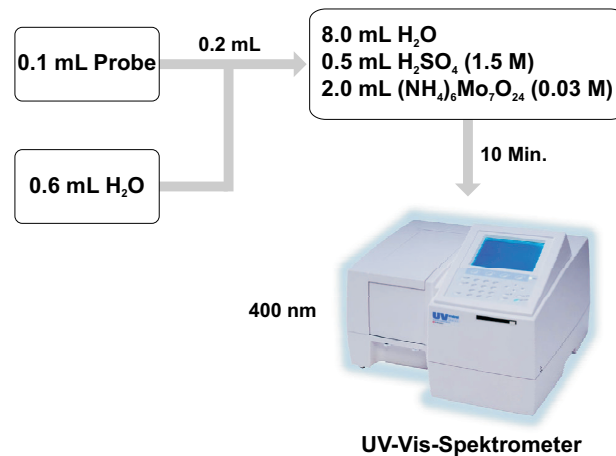


Abbildung 3.1: Schematische Darstellung der Molybdat-Methode.

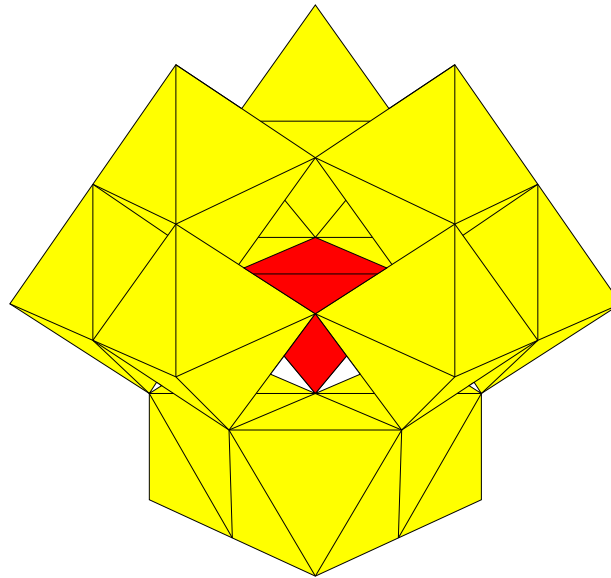


Abbildung 3.2: Struktur des KEGGIN-Ions. Zwölf Molybdat-Oktaeder (gelb) umgeben den Tetraeder eines von vier Sauerstoffatomen koordinierten Heteroatoms (rot).

Dieser Silicomolybdat-Komplex absorbiert Licht der Wellenlängen um 400 nm. Daher erscheint die Lösung gelb. Wird ein großer Überschuss an Molybdat vorgelegt, ist die Konzentration des gebildeten Komplexes ausschließlich von der Konzentration der Kieselsäure, nicht jedoch von der Konzentration des Molybdates abhängig. Da nach dem LAMBERT-BEERSchen Gesetz (Gleichung 3.1) die Absorption A proportional zur Konzentration c der absorbierenden Substanz ist, kann durch die Molybdat-Methode die Kieselsäurekonzentration photometrisch bestimmt werden. I und I_0 sind die gemessene Lichtintensität beziehungsweise die Intensität der Nullprobe. ϵ_λ ist der wellenlängenabhängige Extinktionskoeffizient und d die Länge des durchstrahlten Messvolumens.

$$A = -\log \frac{I}{I_0} = \epsilon_\lambda \cdot d \cdot c \quad (3.1)$$

In das Dodecamolybdatation kann nur ein **Monokieselsäuremolekül** eingelagert werden. Wird zu der Molybdatlösung eine Lösung von kondensierten Kieselsäurespezies gegeben, sollte keine Reaktion mit den Molybdatationen stattfinden. Da sich oligomere und polymere Kieselsäuren jedoch stets im Gleichgewicht mit monomerer Kieselsäure befinden, reagieren diese ebenfalls zu dem gelben Silicomolybdat-Komplex. Diese Reaktion wiederum zieht das Kondensationsgleichgewicht der Kieselsäure zur Seite des Monomers. Die kondensierten Spezies werden also stärker zerlegt. Dabei erfolgt die Gleichgewichtseinstellung zwischen Monomer und Dimer noch sehr schnell. Die Rückreaktion des Trimers oder noch höher kondensierter Spezies läuft deutlich langsamer ab. Aus diesem Grund lassen sich Monomer und Dimer mit der Molybdat-Methode nicht voneinander unterscheiden. Dieses Verhalten wird unter anderem von PERRY, COUDURIER und TARUTANI ausdrücklich erwähnt [49–51]. Mit längerer Reaktionszeit werden aber auch die weiteren Kieselsäurespezies wieder in Monomere umgewandelt und als Silicomolybdat-Komplex gebunden. Daher wird ein stetiger Anstieg der Absorption beobachtet, wobei die Zunahme aber mit der Zeit abnimmt. Aus diesem Grund sollte die Messung der Absorption zu einem Zeitpunkt stattfinden, an dem die Absorption nicht mehr sehr schnell zunimmt, da ansonsten die Einhaltung des Zeitintervalles zu einer zusätzlichen Fehlerquelle wird. Ein Intervall von zehn Minuten ist praktikabel und wird von ALEXANDER empfohlen [47, 52, 53]. Es ist bei der Molybdat-Methode stets zu beachten, dass mit andauernder Reaktion der Probe mit der Molybdatlösung auch immer größere Kieselsäurespezies nachgewiesen werden.

In Hinblick auf die Durchführung von kinetischen Messungen muss beachtet werden, dass die Kieselsäurekonzentration mit der Molybdat-Methode nur **indirekt** bestimmt wird. Werden der Lösung, in der die Kieselsäurekondensation stattfindet, in einem frühen Stadium nacheinander zwei Proben entnommen, so sind die Kieselsäurespezies in der zweiten Probe bereits weiter kondensiert als in der ersten. Da beide Kieselsäureproben jedoch lediglich niedermolekulare Spezies enthalten, die in der Molybdatlösung in dem gewählten Zeitintervall von zehn Minuten vollständig in Monokieselsäure überführt werden, ist kein Unterschied in der gemessenen Kieselsäurekonzentration festzustellen. Solange der Kondensationsprozess nicht weit genug fortgeschritten ist, werden alle Kieselsäureoligomere vollständig hydrolysiert und bei jeder Messung die ursprünglich eingesetzte Kieselsäurekonzentration gemessen. Dadurch entsteht im Konzentrations-Zeit-Diagramm ein Plateau, welches als **initial phase** bezeichnet wird. Erst wenn der Kondensationsgrad der vermessenen Spezies eine bestimmte Grenze überschreitet, nimmt die gemessene Konzentration ab (siehe Abbildung 3.3). Kieselsäurespezies unterhalb dieser Grenze werden auch als molybdat-reaktive Kieselsäure (MRK) bezeichnet.

Das eigentliche Absorptionsmaximum des Silicomolybdat-Komplexes liegt nicht bei 400 nm, sondern bei etwas geringerer Wellenlänge. Normalerweise würde am Absorptionsmaximum ge-

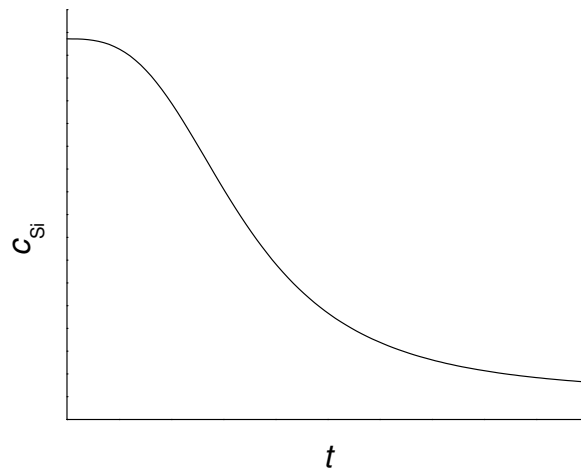


Abbildung 3.3: Exemplarische Kinetik-Kurve nach der Molybdat-Methode. Solange die Kondensationsreaktion nicht weit genug fortgeschritten ist, werden die Kieselsäurespezies durch die Molybdatlösung wieder vollständig aufgelöst und die gemessene Konzentration ändert sich nicht. Dies ist die **initial phase**. Erst danach sinkt die Konzentration bis auf die Gleichgewichtskonzentration ab. In diesem letzten Stadium findet lediglich OSTWALD-Reifung der entstandenen Partikel statt.

messen werden, um den Gerätefehler des verwendeten Photometers zu minimieren. Ein besonderer Umstand macht jedoch die Messung bei 400 nm erforderlich. Der Silicomolybdat-Komplex tritt in zwei Formen auf, der α - und der β -Form. Die beiden Formen weisen unterschiedliche Absorptionsmaxima auf. Die β -Form bildet sich schnell und weist eine intensivere Gelbfärbung auf. Die α -Form ist stabiler. Sie entsteht langsam durch Umwandlung aus der β -Form und ihre Färbung ist weniger stark. Bei einer Wellenlänge von 400 nm besitzen beide Formen jedoch den gleichen Extinktionskoeffizienten ϵ_λ . Somit wird durch eine Messung bei 400 nm der Fehler der Strukturänderung quasi ausgeschaltet. Bei exakter Einhaltung der Messprozedur kann mit der Molybdat-Methode eine Genauigkeit von ± 1 % erreicht werden [46].

Das Dodecamolybdatation kann nicht nur ein Siliciumatom in das Zentrum seiner Struktur aufnehmen. Alle Atome, deren Größe in etwa der des Siliciums entspricht und die eine tetraedrische Koordination von Sauerstoffatomen einnehmen können, reagieren ebenfalls leicht zu dem Heteropolyanion. Wichtige Beispiele hierfür sind Titan(IV), Germanium(IV), Phosphor(V) und Arsen(V) [48]. Befinden sich Ionen dieser Spezies neben der Kieselsäure in der zu untersuchenden Lösung, so kann nicht ohne weiteres zwischen dem Silicomolybdat-Komplex und dem Komplex des anderen Heteroatoms unterschieden werden. Ein entscheidendes Problem hierbei ist, dass die beiden Komplexe unterschiedliche Extinktionskoeffizienten besitzen. Nur wenn Konzentration und Extinktionskoeffizient für das zweite Heteroatom bekannt sind, kann die Konzentration der Kieselsäure auch in Anwesenheit der anderen Spezies bestimmt werden.

3.2 Dynamische Lichtstreuung

3.2.1 Grundlagen

Die dynamische Lichtstreuung, kurz DLS, ermöglicht es, den hydrodynamischen Radius von in einem Lösungsmittel dispergierten Partikeln zu bestimmen. Der hydrodynamische Radius beschreibt dabei nicht nur das zu messende Partikel, sondern schließt auch die umgebende Solvathülle und, im Falle eines geladenen Partikels, zudem die Ionen-Doppelschicht (NERNST- und HELMHOLTZ-Schicht) mit ein. Man erhält also den apparenten Radius einer imaginären Kugel, die sich mit der gleichen Geschwindigkeit durch das Lösungsmittel bewegen würde wie das zu messende Partikel.

Die **dynamische** Lichtstreuung nutzt die BROWNSche Molekularbewegung der Partikel in der Lösung. Da es sich hierbei um eine statistische Teilchenbewegung handelt, kommen auch bei der Auswertung der Daten statistische Methoden zur Anwendung. Grundlage der Bestimmung der Teilchengröße ist die STOKES-EINSTEIN-Beziehung (Gleichung 3.2).

$$D = \frac{kT}{6\pi\eta r} \quad (3.2)$$

D ist der Diffusionskoeffizient, k die BOLTZMANN-Konstante, T die Temperatur, η die Viskosität und r der Radius des Partikels. Hiernach bewegen sich kleine Partikel mit einer höheren Geschwindigkeit als große Partikel. Die Bewegung der Partikel wird gemessen, indem eine Probe der Dispersion von einem Laser durchstrahlt wird. Während das Laserlicht eine echte Lösung ohne Wechselwirkungen durchstrahlen würde, kommt es in der Dispersion zu Beugungserscheinungen. Dabei wird das Licht an den Partikeln, die einen anderen Brechungsindex aufweisen als das sie umgebende Lösungsmittel, gebeugt (siehe Abbildung 3.4). Je größer der Unterschied

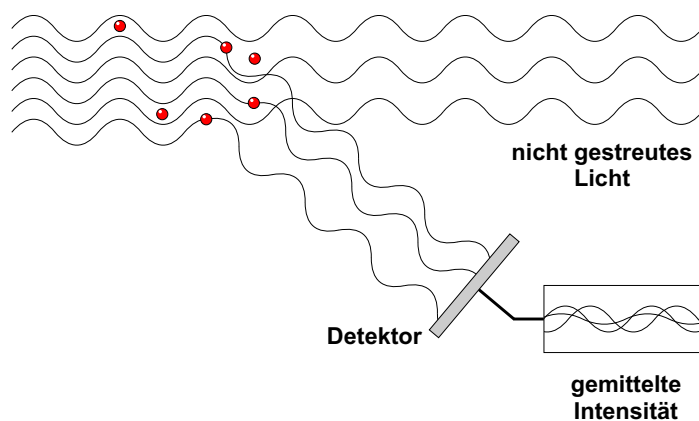


Abbildung 3.4: Beugung von Licht an dispergierten Partikeln (entnommen aus [54]). Durch konstruktive und destruktive Interferenz kommt es am Detektor zu Intensitätsschwankungen, wenn sich die Partikel durch das Lösungsmittel bewegen.

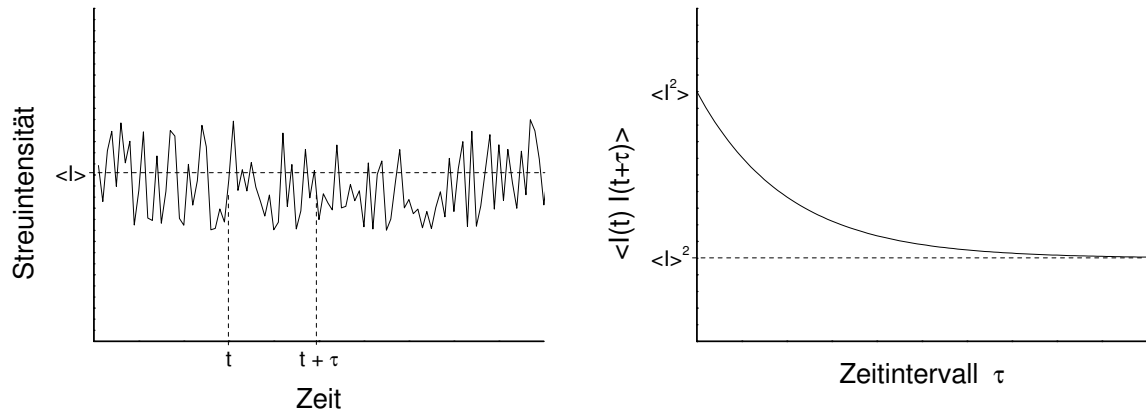


Abbildung 3.5: Korrelation der Lichtstreuungssignale. Links: Durch die Teilchenbewegung entstehen Intensitätsfluktuationen im gemessenen Streulicht. Es wird ein Signal zur Zeit t mit einem Signal zur Zeit $t+\tau$ verglichen. Je größer die Teilchen, desto länger sind sich die beiden Signale ähnlich. Rechts: Die Korrelation errechnet sich durch Multiplikation der Streuintensitäten zu den Zeitpunkten t und $t+\tau$. Bei größeren Partikeln bleibt die Korrelation über ein längeres Zeitintervall τ erhalten. Die dargestellte Kurve fällt dann erst bei höheren τ ab. Sie wird **Korrelationsfunktion** genannt [55, 56].

in den Brechungsindizes ist, desto besser sind die Partikel zu messen. Ein Detektor, meist eine Photodiode oder ein Photomultiplier, misst die Intensität des gestreuten Lichtes in einem festen Winkel zum primären Laserstrahl. Klassischerweise beträgt dieser Winkel 90° . Moderne Geräte arbeiten mit Rückstreuung in der Nähe von 180° . Dadurch wird der Weg, den das Licht durch die Probe zurücklegen muss, verkürzt. Auf diese Weise kann störende Mehrfachstreuung an weiteren Partikeln vermieden werden.

Im Falle von statischen Partikeln würde sich die gemessene Intensität des Streulichtes nicht verändern. Durch die BROWNSche Molekularbewegung ändert sich die Intensität jedoch ständig. Betrachtet man das gemessene Signal zu einer beliebigen Zeit t und vergleicht dieses mit dem Signal, das man eine kurze Zeitspanne τ später erhält, so ist eine Veränderung der Signalstärke zu beobachten. Da sich große Teilchen langsam bewegen, wird sich auch die Streuintensität nur langsam verändern. Das Gegenteil gilt für kleine Partikel. Solange wie sich die erhaltenen Signale ähneln, spricht man von **Korrelation**: Die beiden Signale korrelieren miteinander. Je größer die Partikel sind, desto länger dauert es, bis sich die Signale nicht mehr ähneln. Die Zeitspanne τ , bis die beiden Signale nicht mehr miteinander korrelieren ist daher ein Maß für die Größe der Partikel. Abbildung 3.5 zeigt, wie aus dem Streusignal die Korrelationsfunktion erhalten wird.

Durch eine FOURIER-Transformation der Korrelationsfunktion ist es möglich, in einem nicht monodispersen System die einzelnen Partikelpopulationen zu isolieren. Da in der Korrelationsfunktion die Streuintensität aufgetragen ist, wird auf diese Weise die **Intensitätsverteilung** der Partikel auf die verschiedenen Durchmesser erhalten. Es gibt jedoch ebenfalls eine **Volu-**

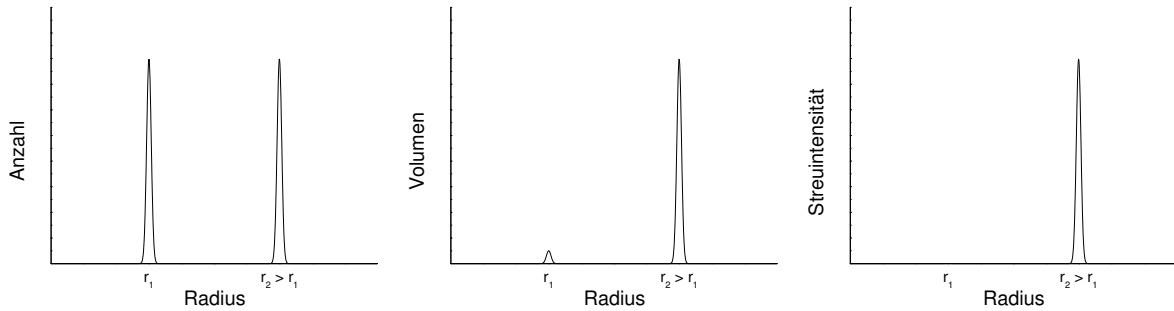


Abbildung 3.6: Vergleich von Intensitäts-, Volumen- und numerischer Verteilung. Bei zwei Partikelpopulationen mit der gleichen Partikelzahl und einem Radiusunterschied um den Faktor zehn ergeben sich eine numerische Verteilung von 1:1 (links), eine Volumenverteilung von 1:1000 ($\sim r^3$, Mitte) und eine Intensitätsverteilung von 1:1000000 ($\sim r^6$, rechts) [54].

menverteilung und eine **numerische** Verteilung. Abbildung 3.6 zeigt die Verhältnisse der drei Verteilungen zueinander. Nimmt man eine bimodale Teilchenpopulation mit den Radien 5 nm und 50 nm an, in der die Teilchen mit beiden Radien in gleicher Anzahl vorhanden sind, so erhält man natürlich eine numerische Verteilung im Verhältnis 1:1. Bei der Volumenverteilung liegt das Verhältnis bereits bei 1:1000, da bei angenommener Kugelsymmetrie der Partikel der Radiusunterschied erhoben zur dritten Potenz eingeht ($V = \frac{4}{3}r^3$). Noch gravierender ist der Unterschied bei der Intensitätsverteilung. Hier nimmt die Streuintensität mit dem Quadrat des Volumens zu. Sie steigt also proportional zu r^6 !

Es empfiehlt sich daher, als Auswertungsmethode die Intensitätsverteilung zu verwenden, da hier der Fehler der Messung nicht so stark in die Bestimmung des Radius eingeht. Bei den beiden anderen Auswertungsmethoden hingegen können geringfügige Fluktuationen in den Messdaten zu großen Fehlern führen.

3.2.2 Zeta-Potential-Messung

Ist die Oberfläche eines Partikels geladen, so bildet sich um das Partikel herum eine Schicht aus gegensinnig geladenen Ionen aus, die sogenannte HELMHOLTZ-Schicht. Um diese Schicht herum befinden sich noch weitere Ionen, die jedoch nicht so fest an die Partikeloberfläche gebunden sind. Wird nun ein elektrisches Feld angelegt, wandern die Partikel zur gegensinnig geladenen Elektrode. Aufgrund der Viskosität der Lösung wird den Partikeln ein gewisser Widerstand entgegengebracht. Sobald ein Gleichgewicht zwischen der Anziehungskraft der Elektrode und dem Widerstand der Lösung erreicht ist, bewegen sich die Partikel mit konstanter Geschwindigkeit. Diese Geschwindigkeit wird auch **elektrophoretische Mobilität** genannt. Durch die Bewegung wird die äußere Ionenschicht abgestreift, während sich die weiter innen gelegenen Ionen mit dem Partikel bewegen. Das Potential an dieser Grenzschicht ist das **Zeta-Potential** ζ .

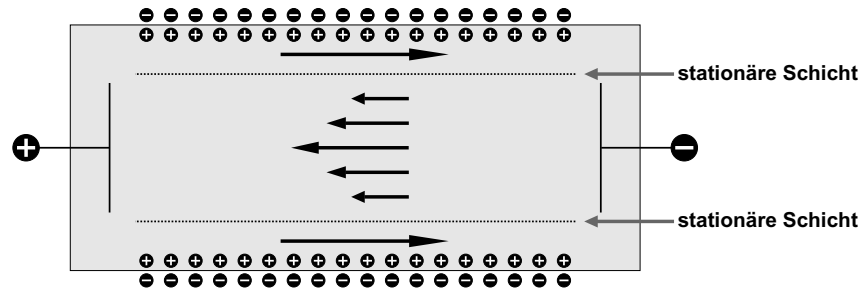


Abbildung 3.7: Schematische Darstellung der Elektroosmose (entnommen aus [54]). An den Grenzflächen der Flüssigkeit bildet sich eine elektrochemische Doppelschicht, die durch Anlegen einer Spannung in Strömung gerät. Dies kann die Messung der elektrophoretischen Mobilität verfälschen. Gesondert markiert ist die stationäre Schicht, in der der Effekt der Elektroosmose nicht zu beobachten ist.

Durch die HENRY-Gleichung wird der Zusammenhang zwischen der Mobilität und dem Zeta-Potential aufgezeigt.

$$U_E = \frac{2\epsilon z f(K_a)}{3\eta} \quad (3.3)$$

Hierbei ist U_E die elektrophoretische Mobilität, ϵ die Dielektrizitätskonstante des Lösungsmittels, $f(K_a)$ die HENRY-Funktion und η die Viskosität.

Die HENRY-Funktion kann für zwei Fälle genähert werden. $f(K_a)$ ist 1.5 für eine wässrige Lösung mit moderater Ionenkonzentration. Dies ist die SMULCHOWSKI-Näherung. Im Falle eines Lösungsmittels mit geringer Dielektrizitätskonstante verwendet man die HÜCKEL-Näherung: $f(K_a)$ ist dann 1.0.

Das Zeta-Potential kann also berechnet werden, wenn die Wanderungsgeschwindigkeit der Partikel bekannt ist. Diese kann durch **Laser-Doppler-Geschwindigkeitsmessung** bestimmt werden. Hierbei wird das aus der Dispersion gestreute Licht mit einem Referenzstrahl übereinandergelegt, was zu einer fluktuierenden Lichtintensität führt. Die Fluktuationsgeschwindigkeit oder -frequenz ist proportional zur Geschwindigkeit der Partikel.

Durch den **elektroosmotischen Effekt** wird die Bestimmung der Partikelgeschwindigkeit oft verfälscht. Bei der Elektroosmose bildet sich eine elektrochemische Doppelschicht entlang der Flüssigkeitsoberfläche aus. Wird nun ein elektrisches Feld angelegt, beginnt die Flüssigkeit zu strömen. Diese Strömung beeinflusst die Wanderungsgeschwindigkeit der Partikel. Abbildung 3.7 zeigt diesen Effekt. Es existiert jedoch eine stationäre Schicht, in der die Fließgeschwindigkeit null ist. In dieser Schicht ist es möglich, die wahre elektrophoretische Mobilität zu messen.

Eine andere Methode eliminiert den elektroosmotischen Effekt durch schnelle Umpolung der Elektroden (Fast Field Reversal). Da ein kolloidales Partikel viel schneller auf ein angelegtes elektrisches Feld reagiert als die Flüssigkeit in der Kapillare, bewegen sich die Partikel entsprechend ihrer elektrophoretischen Mobilität, während die Flüssigkeit praktisch stillsteht.

3.2.3 Apparatives

Für die in dieser Arbeit durchgeführten Messungen wird ein **Zetasizer Nano ZS** der Firma **Malvern Instruments** verwendet. Das Gerät arbeitet mit einem 633 nm-Laser. Bei Messungen der Partikelgröße wird das gestreute Licht bei einem Winkel von 173° detektiert (Rückstreuung). Der schematische Aufbau ist in Abbildung 3.8 dargestellt. Zeta-Potential-Messungen benötigen einen geringfügig anderen Aufbau, welcher jedoch in demselben Gerät realisiert werden kann. Das Aufbauschema für Messungen des Zeta-Potentials ist in Abbildung 3.9 zu sehen.

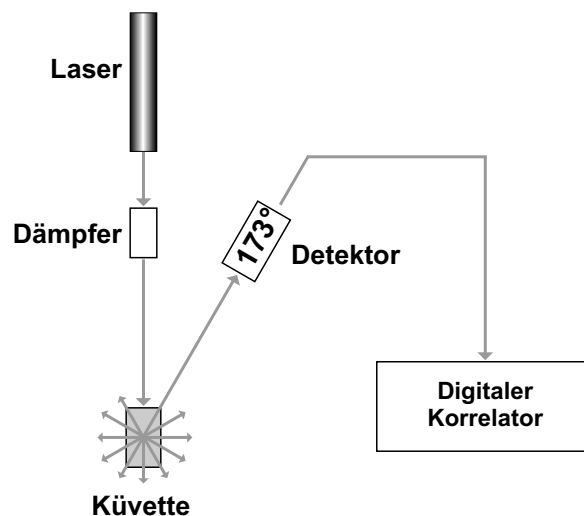


Abbildung 3.8: Schematischer Aufbau für die DLS-Messung (entnommen aus [54]). Die Detektion des gestreuten Laserlichtes erfolgt in Rückstreuung.

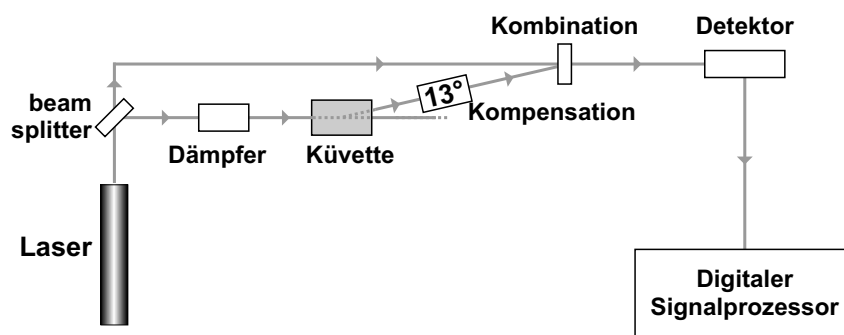


Abbildung 3.9: Schematischer Aufbau für die Zeta-Potential-Messung (entnommen aus [54]). Der Laserstrahl wird aufgeteilt, durch die Messküvette gelenkt und danach mit dem Referenzstrahl wieder vereint. Die Kompensation wird bei einem Winkel von 13° zum Primärstrahl vorgenommen. Aus der Interferenz zwischen dem Strahl der Messung und dem Referenzstrahl kann die Wanderungsgeschwindigkeit der Partikel in der Probe bestimmt werden.

3.3 Rasterelektronenmikroskopie

Die **Rasterelektronenmikroskopie** (REM) ist in der Lage, Objekte mit deutlich höherer Vergrößerung darzustellen als einfache Lichtmikroskope dies könnten. Die Auflösung von Lichtmikroskopen wird durch die Wellenlänge des sichtbaren Lichtes begrenzt. Bei dem Versuch der Abbildung von Objekten, deren Größenordnung der Wellenlänge des Lichtes entspricht, kommt es zu Beugungserscheinungen, und es entsteht kein scharfes Bild.

In einem Rasterelektronenmikroskop werden Elektronen zur Erzeugung eines Bildes benutzt. Da Elektronen in Abhängigkeit von ihrer Energie eine viel kleinere Wellenlänge aufweisen können als das sichtbare Licht, ist auch die Auflösung entsprechend höher. Sie liegt hier bei unter 10 nm. Die freien Elektronen werden mit einer erhitzten Kathode erzeugt und mit einer Beschleunigungsspannung von mehreren Kilovolt auf das Substrat gelenkt. Um Wechselwirkungen mit Molekülen der Luft zu vermeiden, muss das Versuchsvolumen unter Hochvakuum stehen. Eine Fokussierung des Elektronenstrahles wird durch eine Spulenordnung, die als elektromagnetische Linse wirkt, erreicht. Am Punkt seines geringsten Durchmessers trifft der Strahl auf die Probe. Durch Wechselwirkungen mit der Materie werden die Elektronen gestreut. Des Weiteren entstehen Sekundärelektronen, AUGER-Elektronen und RÖNTGEN-Strahlung [57, 58].

Besonders die Sekundärelektronen sind zur Abbildung der Probenoberfläche geeignet. Aufgrund ihrer geringen kinetischen Energie stammen sie nur aus den obersten Schichten der Probe. Sekundärelektronen aus tieferen Schichten können die nötige Austrittsarbeit nicht aufbringen. Die austretenden Elektronen werden durch eine Anode mit geringerer Spannung (etwa 200 V) angezogen und in einen Detektor geleitet, wo das Signal durch einen Photomultiplier verstärkt wird. Durch „Abrastern“ der Probe wird letztendlich das Bild erhalten.

3.4 Thermogravimetrie

Bei thermogravimetrischen Untersuchungen werden einige Milligramm einer Probe in einen kleinen Tiegel gegeben und erhitzt. Der dabei auftretende Masseverlust gibt Aufschluss über die flüchtigen Bestandteile der Probe. Zur Vermeidung systematischer Fehler ist es unbedingt erforderlich, dass der Tiegel sein Gewicht beim Erhitzen nicht verändert. In der Regel wird ein Koruntiegel verwendet. Außerdem ist es von Bedeutung, die Probe **langsam** zu erhitzen, so dass die flüchtigen Bestandteile Gelegenheit haben zu entweichen und der Masseverlust der jeweiligen Temperatur zugeordnet werden kann.

Zusätzlich besteht die Möglichkeit, eine Differentialthermoanalyse (DTA) durchzuführen, mit der qualitativ der Wärmefluss bestimmt werden kann. Handelt es sich bei der flüchtigen Substanz um adsorbiertes Wasser, so ist der Verdampfungsprozess endotherm. Da die Messung unter Luft stattfindet, ist die Verbrennung organischer Substanzen in der Probe exotherm. Somit können über die DTA die einzelnen Stufen der thermogravimetrischen Analyse besser identifiziert werden.

3.5 Elementaranalyse

Zur Ermittlung des Gehaltes einer organischen Substanz an Kohlenstoff, Wasserstoff und Stickstoff kann eine Verbrennungsanalyse durchgeführt werden. Die Verbrennung erfolgt augenblicklich durch eine elektrische Entladung. Das Verbrennungsexperiment muss unter reinem Sauerstoff stattfinden, da Luft den Probenraum mit Stickstoff kontaminieren würde. Die brennbaren Anteile der Probe werden in CO_2 , H_2O , sowie in N_2 und Anteile von NO_x umgewandelt. Die Stickstoffoxide werden an Kupfer zu N_2 reduziert. Die Verbrennungsgase können entweder durch Gaschromatographie oder spezifische Adsorption aufgetrennt werden. Bei der Adsorptionsmethode werden die Gase zunächst adsorbiert und aufgrund ihrer unterschiedlichen Adsorptionseenthalpien nacheinander wieder desorbiert.

Die eigentliche Quantifizierung der Bestandteile erfolgt über einen Wärmeleitfähigkeitsdetektor. Bei diesem Messprinzip wird ein Platin- oder Wolframdraht durch elektrischen Strom erhitzt und gleichzeitig vom Probengas umströmt. Bei Veränderung der Gaszusammensetzung ändert sich auch dessen Wärmeleitfähigkeit. In der Folge verändert sich die Temperatur des Metalldrahtes und damit sein elektrischer Widerstand. Aus der Änderung des Stromes kann auf die Probenkonzentration im Gasstrom geschlossen werden.

Der Gehalt an Sauerstoff kann mit dieser Methode jedoch nicht bestimmt werden. Oft kann dieser jedoch aus der Differenz der Masse der flüchtigen Komponenten und der Massen der bestimmten Elemente Kohlenstoff, Wasserstoff und Stickstoff erhalten werden. Daher ist eine Elementaranalyse in Verbindung mit einer thermogravimetrischen Analyse stets sinnvoll.

Des Weiteren können Probleme bei der Analyse von Hybridmaterialien auftreten. Da die Verbrennung durch eine sehr kurze, elektrische Entladung ausgelöst wird, verbrennen die organischen Bestandteile des Komposits meist nicht vollständig. Der gemessene Gehalt an organischer Substanz ist deshalb oft geringer als der tatsächliche Anteil.

3.6 Stickstoffsorption

Durch Stickstoffsorptionsmessungen kann die Oberfläche einer Feststoffprobe bestimmt werden. Dazu wird das Volumen über der Probe zunächst evakuiert und dann durch schrittweise Zugabe von Stickstoff die Adsorptionsmessung durchgeführt. Dies wird bis zum Sättigungsdampfdruck p_0 fortgeführt. Anschließend wird der Druck wieder in Schritten zurückgenommen, um den Desorptionsvorgang zu beobachten. Auf diese Weise werden eine Adsorptions- und eine Desorptionsisotherme erhalten.

Zur Auswertung der erhaltenen Messergebnisse können diverse Modelle herangezogen werden. Es existieren Modelle, die die Adsorption in Monolagen beschreiben können. Dazu zählt auch das Modell der LANGMUIR-Isotherme, welches zudem alle Adsorptionsplätze als energetisch äquivalent annimmt. In der Realität jedoch findet eine Adsorption nahezu ausschließlich in mehreren Lagen

übereinander statt. Daher ist das LANGMUIR-Modell meistens für eine Auswertung der erhaltenen Isothermen ungeeignet. Stattdessen hat sich das Modell nach BRUNAUER, EMMETT und TELLER (BET) bewährt, welches die Adsorption in mehreren Lagen berücksichtigt [59, 60]. Dabei wird den Oberflächenplätzen eine Adsorptionsenthalpie und allen höheren Lagen die Kondensationsenthalpie des Adsorbates zugewiesen. Gleichung 3.4 enthält die Formel, die dem BET-Modell zugrunde liegt.

$$\frac{1}{V_{\text{ads}}[(p_0/p) - 1]} = \frac{1}{V_{\text{m}}c} \cdot \frac{p}{p_0} + \frac{1}{V_{\text{m}}} \quad (3.4)$$

mit p : Gleichgewichtsdruck, p_0 : Sättigungsdampfdruck, V_{ads} : adsorbiertes Gasvolumen, V_{m} : Volumen einer Monolage, c : Konstante.

Bei Sorptionsmessungen mesoporöser Materialien tritt der Effekt der Kapillarkondensation auf. Dadurch liegt das bestimmte adsorbierte Volumen bei der Desorption meist über dem entsprechenden Volumen der Adsorption. Es tritt also eine Hysterese auf. Durch die Form von Adsorptions- und Desorptionsisotherme kann auf die Größenverteilung und die Gestalt der Poren in der Probe geschlossen werden. Die gebräuchlichste Methode zur Bestimmung der Porengröße ist die sogenannte BJH-Methode.

3.7 Computer-Modellierung

3.7.1 Kraftfelder

Das für diese Arbeit verwendete Modellierungsprogramm ist CERIU². In diesem Programm werden bei der Simulation von Atomen, Molekülen und Festkörpern sogenannte Kraftfelder verwendet [61]. Bei Kraftfeldern handelt es sich um Parametersätze, die empirisch gefundene Größen, wie beispielsweise bevorzugte Bindungslängen und -winkel, zur Beschreibung eines Systems auf der atomaren Skala enthalten. Ein gebräuchliches Kraftfeld für die Simulation von Siliciumdioxid-Festkörpern in Verbindung mit organischen Molekülen ist das **COMPASS**-Kraftfeld (**C**ondensed-phase **O**ptimized **M**olecular **P**otentials for **A**tomistic **S**imulation **S**tudies). Es enthält neben den Kraftfeldkomponenten auch Potentiale nach dem Shell-Model.

Das Shell-Model dient der Simulation anorganischer Festkörper. Atome und Ionen werden in einen Kern mit positiver Ladung und eine Schale mit negativer Ladung (shell) unterteilt. Sowohl der Kern als auch die Shell werden als Punktladungen betrachtet. Die Summe der positiven und der negativen Ladung ergibt die Formalladung des Teilchens. Kern und Schale sind über eine Feder miteinander verbunden. Dadurch ist eine Auslenkung des Ladungsschwerpunktes möglich, und die Polarisierbarkeit des Teilchens wird simuliert. Positiv geladene Ionen werden lediglich als Punktladung dargestellt. Das Shell-Model ist hervorragend für die Simulation ionischer Verbindungen geeignet. Durch die Einführung von Drei-Körper-Termen können auch kovalente Bindungen beschrieben werden.

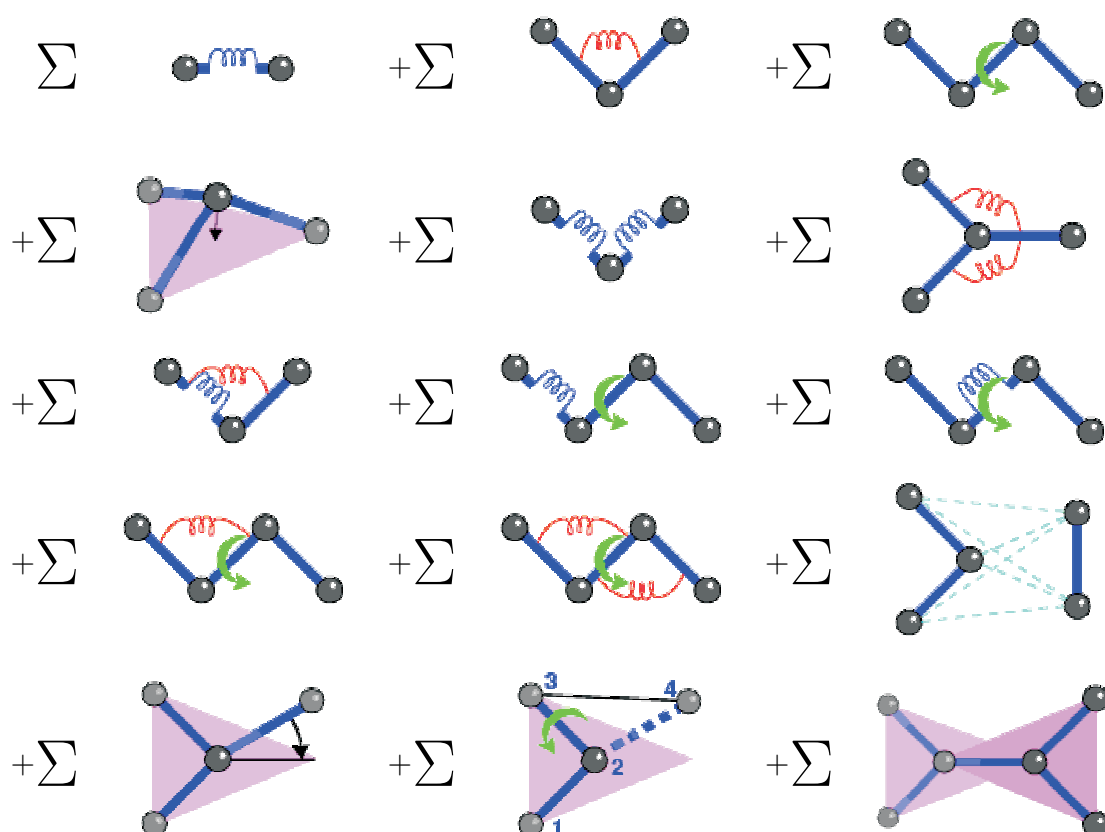


Abbildung 3.10: Schematische Darstellung einiger Kraftfeld-Terme (entnommen aus [62]). Darunter befinden sich unter anderem die Terme für Bindungslängen, Bindungswinkel, Torsionswinkel und out-of-plane-Schwingungen.

Das Kraftfeld ist eine Sammlung von Gleichungen und Konstanten, die es ermöglichen, auf Basis von Zusammensetzung und Struktur der simulierten Verbindung ihre Energie zu berechnen. Dazu müssen die Potentiale der Bindungslängen, der Bindungswinkel, der Torsionswinkel, etc. berechnet werden. In Abbildung 3.10 sind einige Terme des Kraftfeldes dargestellt. Das Kraftfeld enthält zudem Funktionen, mit denen die Änderung der Energie bei Rotation der einzelnen Bindungen berechnet werden kann. Auch Terme, welche die Wechselwirkungen nicht gebundener Teile des Systems beschreiben, sind enthalten. Die Abweichung der berechneten Strukturparameter von den Referenzwerten des Kraftfeldes führt zu einer Erhöhung der Energie.

Ein Nachteil der Kraftfeldmethoden ist, dass Kraftfelder oft nicht universell anwendbar sind. Es gibt kein Kraftfeld, mit dem alle erdenklichen Systeme simuliert werden könnten. Oft werden Kraftfelder für die Lösung ganz bestimmter Probleme zusammengestellt. In einem solchen Fall ist das betreffende Kraftfeld nur für jene Art von Systemen zu verwenden, für die es auch konzipiert ist. Da die in ihm enthaltenen Parametersätze nur für vorbestimmte Konnektivitäten verwendbar sind, ist ein System mit einer dem Kraftfeld unbekannten Bindung nicht mehr modellierbar.

3.7.2 Energieminimierung

Bei der Computer-Modellierung wird in Abhängigkeit der Atomparameter der Energieinhalt einer simulierten Verbindung berechnet. Diese Parameter enthalten die Positionen der einzelnen Atome und deren Richtungsvektoren, die die Bewegungen der Teilchen beschreiben. Durch Variation der Parameter wird eine Potentialhyperfläche aufgespannt. Diese Hyperfläche ist $(3N - 6)$ -dimensional, wobei N die Anzahl der betrachteten Atome bezeichnet.

In Abbildung 3.11 ist die schematische Darstellung einer eindimensionalen Potentialhyperfläche zu sehen. Es existieren Minima mit unterschiedlichen Energieinhalten. Das Minimum mit der geringsten Energie ist das **globale Minimum**. Um die verschiedenen Minima zu erreichen, müssen unterschiedlich hohe Potentialbarrieren überwunden werden.

Es existieren verschiedene Algorithmen, die es ermöglichen, auf dieser Hyperfläche Minima zu errechnen [63]. Mit dem **Simplex-Algorithmus** wird das Minimum aus der Potentialfunktion selbst bestimmt. Bei einer M -dimensionalen Potentialhyperfläche stellt sich der Simplex als eine geometrische Figur mit $M + 1$ verbundenen Eckpunkten dar ($3N - 5$ Eckpunkte bezogen auf die Zahl der simulierten Atome). Im Verlauf der einzelnen Rechenschritte wird der Simplex über die Potentialhyperfläche bewegt. Dazu wird meist der Punkt mit dem höchsten Energiewert auf die gegenüberliegende Seite des Simplex gespiegelt, wo er eventuell eine niedrigere Energie einnimmt. Obwohl der Simplex-Algorithmus nur selten beim Auffinden einer Konfiguration mit geringerer Energie versagt, benötigt er einen großen rechnerischen Aufwand. Allein für die Aufstellung des ersten Simplex müssen $3N - 5$ Energiewerte berechnet werden.

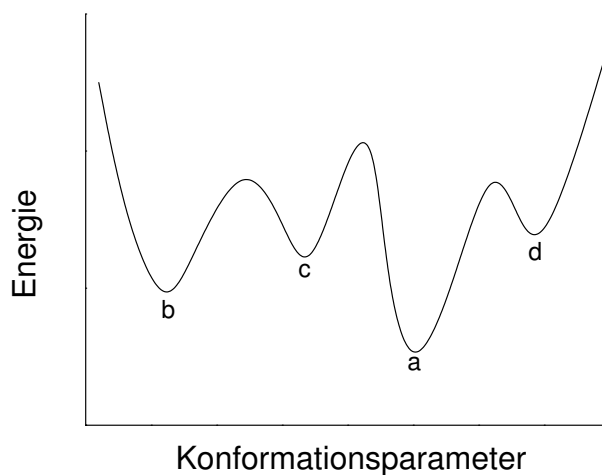


Abbildung 3.11: Darstellung einer eindimensionalen Potentialhyperfläche. Gezeigt sind das globale Minimum (a) sowie einige weitere lokale Minima mit höherer Energie (b, c und d). Zwischen den Minima befinden sich Potentialbarrieren [61].

Der **Steepest-Descent-Algorithmus** folgt unter Verwendung der ersten Ableitung der Potentialfunktion dem größten Potentialgefälle zum Minimum. Der Richtungsvektor jedes neuen Schrittes ist orthogonal zum Vektor des vorangegangenen Schrittes. Mit dieser Methode wird jedoch nur die Richtung des Potentialgefälles erhalten. Das Problem ist die Wahl der optimalen Schrittlänge zur Auffindung des Minimums. Bei einer zu weiten Schrittlänge wird das Minimum eventuell verfehlt. Ist die Schrittlänge zu klein, steigt der Rechenaufwand unnötig an. Die Ableitung der Potentialfunktion kann analytisch oder numerisch erhalten werden. Die analytische Lösung ist zu bevorzugen, da sie exakt ist und schneller berechnet werden kann. Ist lediglich eine numerische Lösung möglich, kann es effizienter sein, einen nicht differentiellen Minimierungsalgorithmus zu verwenden.

Eine Möglichkeit, das Minimum entlang des Potentialgefälles zu bestimmen, ist der **Line-Search-Algorithmus**. Dieser grenzt das Minimum entlang einer eindimensionalen Linie durch die multidimensionale Potentialhyperfläche ein. Dazu werden drei Punkte auf dieser Linie ausgewählt. Liegt die Energie des mittleren Punktes unter der Energie der beiden äußeren Punkte, so muss sich zwischen den beiden äußeren Punkten wenigstens ein Minimum befinden. Die genaue Position des Minimums kann dann über Iteration bestimmt werden. Iterative Algorithmen sind jedoch meistens mit hohem Rechenaufwand verbunden.

Eine weiter entwickelte Variante eines differentiellen Algorithmus ist die **Methode der konjugierten Gradienten**. Während bei der Steepest-Descent-Methode die Richtungen der einzelnen Schritte alle orthogonal zueinander sind, werden hier durch Berücksichtigung mehrerer aufeinanderfolgender Rechenschritte zusätzliche Informationen über den Verlauf der Potentialfunktion genutzt. Dadurch erhöht sich der Rechenaufwand pro Schritt. Die Anzahl der nötigen Schritte lässt sich aber drastisch verringern.

Der **Newton-Raphson-Algorithmus** verwendet zusätzlich die zweite Ableitung der Potentialfunktion nach dem Ort. Während mit der ersten Ableitung Informationen über den Gradienten erhalten werden, enthält die zweite Ableitung Informationen über die Krümmung der Funktion. Die Anordnung der zweiten Ableitungen in einer Matrix wird HESSE-Matrix genannt. Obwohl dieser Algorithmus nur wenige Schritte bis zum Minimum benötigt, ist die Erstellung und Verwendung der HESSE-Matrix für komplexere Systeme extrem rechenaufwändig und bedarf einer großen Speicherkapazität. Ein Nachteil des Newton-Raphson-Algorithmus ist, dass er bei nicht positiv definiter HESSE-Matrix zu **höheren** Energien wandert. Eine positiv definite Matrix besitzt ausschließlich positive Eigenwerte. Weiterhin kann das Minimum verfehlt werden, wenn der Ausgangspunkt des Algorithmus weit vom Minimum entfernt liegt. Bei speziellen Anwendungen kann es aber von Vorteil sein, dass bereits durch Bestimmung des Energieminimums Informationen über das Schwingungsspektrum der simulierten Verbindung erhalten werden können. Die zweite Ableitung der Potentialfunktion eines harmonischen Oszillators steht nämlich in direktem Zusammenhang mit dessen Kraftkonstanten.

3.7.3 Moleküldynamik

Eine Moleküldynamik beschreibt die Veränderung des simulierten Systems mit dem Verlauf der Zeit. Während des Simulationszeitraumes soll der Energieinhalt des Systems verringert werden. Aufgrund der Bindungen und sonstiger Wechselwirkungen zwischen den Atomen wirken Kräfte, die nach der NEWTONschen Bewegungsgleichung zu einer Beschleunigung der Atome führen.

$$F_i(t) = m_i \cdot a_i(t) \quad (3.5)$$

Diese Gleichung wird für alle Atome i des Systems gelöst. Nun entspricht eine Kraft der ersten Ableitung des Potentials V nach dem Ort und die Beschleunigung der zweiten Ableitung des Ortes nach der Zeit.

$$-\frac{dV}{dr_i} = m_i \cdot \frac{d^2 r_i}{dt_i^2} \quad (3.6)$$

Auf diese Weise können aus den Koordinaten und den Bewegungsvektoren zu Beginn der Simulation die Positionen und Geschwindigkeiten der Atome zu einem späteren Zeitpunkt bestimmt werden. Als Resultat erhält man die Veränderungen des Systems in Abhängigkeit von der Zeit. Insbesondere die Änderung der Energie lässt sich anschaulich in einem Diagramm, der sogenannten **Trajektorie**, darstellen.

Die benötigte Zeit bis zur Equilibrierung eines Systems hängt von dessen Komplexität ab. Daher kann die simulierte Zeitspanne je nach System sehr unterschiedlich ausfallen. Sehr einfache Systeme equilibrieren bereits nach wenigen Picosekunden. Ein Zeitrahmen von mehreren hundert Picosekunden ist auch für größere Systeme ausreichend. Der zeitliche Abstand zwischen den einzelnen Simulationsschritten bewegt sich im Bereich einer Femtosekunde.

3.7.4 Quenched Dynamics

Eine Quenched Dynamics-Rechnung ist im Grunde eine Moleküldynamik, bei der die Simulation in regelmäßigen Zeitabständen unterbrochen und eine Energieminimierung durchgeführt wird. Diese Minimierung, das sogenannte **Quenchen**, erzeugt eine Momentaufnahme der aktuellen Konformation, wie sie bei 0 K vorliegen würde. Nach dem Quenchen wird die Dynamikrechnung fortgesetzt, um den nächsten Bereich der Potentialhyperfläche zu erreichen, wo erneut eine Minimierung durchgeführt wird. Die simulierte Temperatur wird meist sehr hoch eingestellt. Der höhere Energieinhalt des Systems birgt verschiedene Vorteile. Zum einen kann das System höhere Energiebarrieren auf der Potentialhyperfläche überwinden. Somit sind der Simulation Minima zugänglich, die bei tieferen Temperaturen nicht zu erreichen wären. Zum anderen führt die erhöhte Beweglichkeit der Teilchen zu einer beschleunigten Relaxation und somit zu einer kürzeren Simulationsdauer zur Auffindung des Energieminimums.

Kapitel 4

Experimentelles

In diesem Kapitel wird die experimentelle Durchführung der einzelnen Reaktionen beschrieben. Zudem werden die genaue Vorgehensweise bei den unterschiedlichen Untersuchungsmethoden sowie die dabei verwendeten Messparameter erläutert.

Einige Verfahrensweisen werden auf alle Experimente angewendet. Dazu zählen zum Beispiel die Pipettierarbeiten, die für eine bessere Vergleichbarkeit der Experimente stets in gleicher Weise ausgeführt werden. Für Volumina unter 20 μL wird eine eppendorf research 0.5-10 μL -Pipette, für Volumina zwischen 20 und 500 μL eine eppendorf research 20-200 μL -Pipette verwendet. Im Bereich von 0.5 bis zu 1 mL kommt eine Transferpette 100-1000 μL von BRAND zum Einsatz. Ab einem Volumen von einem Milliliter wird eine Transferpette 0.5-5 mL benutzt. Für alle Lösungen, die für die Reaktionssysteme gebraucht werden, wird ausschließlich bidestilliertes Wasser benutzt. Eine Liste aller kommerziell erworbenen Chemikalien, die in dieser Arbeit eingesetzt werden, findet sich in Anhang A.

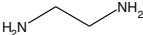
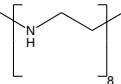
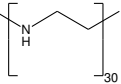
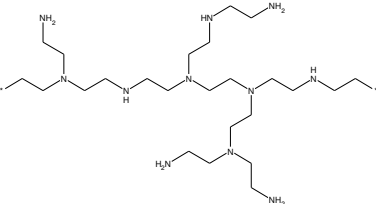
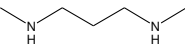
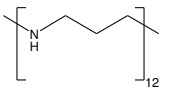
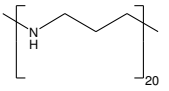
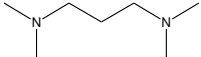
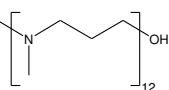
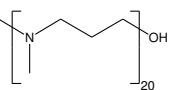
4.1 Modellsysteme für Polyamine und Silaffine

4.1.1 Synthese und Charakterisierung der Additive

Eine Liste der eingesetzten Modellsubstanzen ist in den Tabellen 4.1 bis 4.3 zu finden. Die kurzketigen Diamine, welche im Folgenden mit einem Polymerisationsgrad P_n von zwei gekennzeichnet werden, sind käuflich zu erwerben. Lupasol G20 ist ein verzweigtes Polyethylenimin mit einem Molekulargewicht, welches auch die Polyamine aus den Diatomeen in etwa aufweisen. Durch die Verzweigung treten tertiäre, sekundäre und primäre Amingruppen nebeneinander auf. Lupasol G20 wurde von der BASF AG zur Verfügung gestellt.

Sämtliche linearen Polyamine wurden in der Arbeitsgruppe MENZEL von der Technischen Universität Braunschweig synthetisiert und charakterisiert. Die Synthese erfolgt durch eine kationische ringöffnende Polymerisationsreaktion. Das Schema der Synthese ist in Abbildung 4.1 dargestellt. Durch diese Art der Synthese ist es möglich, den Polymerisationsgrad der Polyamine

Tabelle 4.1: Auflistung der eingesetzten Polyamine. Die getroffene Auswahl beinhaltet die Variation des Polymerisationsgrades, des Methylierungsgrades und des Verzweigungsgrades. M_N : Molmasse einer Wiederholungseinheit; n. b.: nicht bestimmt; (H): Synthese nach HORSTMANN; (C): Synthese nach CORNELIUS.

Amin	Struktur	P_n	Molmasse	
			M / g/mol	M_N / g/mol
DAE		2	60	30
PEI ₈ (H)		8	484	43
PEI ₃₀ (H)		30	1369	43
Lupasol G20		30	1300	43
DMDAP		2	102	51
PPI ₁₂ (H)		12	823	57
PPI ₂₀ (H)		n. b.	n. b.	57
TMDAP		2	130	65
PMPI ₁₂ (C)		12	1069	71
PMPI ₂₀ (C)		20	1452	71

in einer engen Verteilung einzustellen. Der angegebene Polymerisationsgrad entspricht stets dem Maximum der Verteilung. Des Weiteren kann durch Hydrolyse oder durch Methylierung nach LEUCKART-WALLACH gezielt ein Molekül mit ausschließlich sekundären oder mit ausschließlich tertiären, methylierten Amingruppen erhalten werden.

Tabelle 4.2: Auflistung der eingesetzten Homopolymere. Die vorhandenen Funktionalitäten beinhalten Hydroxy-, Amin- und Amidgruppen. M_N : Molmasse einer Wiederholungseinheit; n. b.: nicht bestimmt.

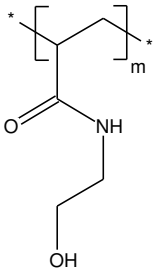
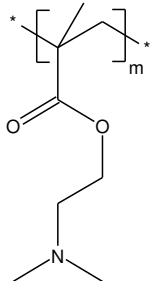
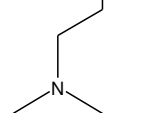
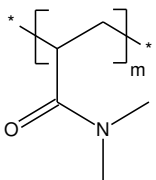
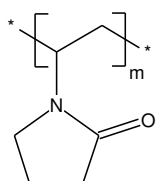
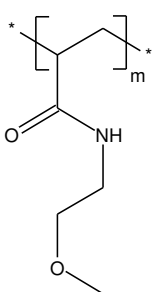
Polymer	Struktur	P_n	Molmasse	
			M / g/mol	M_N / g/mol
PHEAA		1800	211000	115
PDMAEMA		230	36200	157
kPDMAEMA		22	3487	157
PDMAA		1200	120600	99
PVP		n. b.	n. b.	111
PMEAA		990	128180	129

Tabelle 4.3: Auflistung der eingesetzten Copolymere. Die Verteilung der unterschiedlichen funktionellen Gruppen auf die Polymerkette ist statistisch. Es handelt sich daher nicht um Blockcopolymere. M_N : Molmasse einer Wiederholungseinheit; n. b.: nicht bestimmt.

Polymer	Struktur	P_n	Molmasse	
			M / g/mol	M_N / g/mol
PHEAA/ PDMAA		n. b.	n. b.	106
PHEAA/ PDMAEMA		n. b.	n. b.	137
PDMAEMA/ PDMAA		n. b.	n. b.	132
PHEAA/ PDMAEMA/ PDMAA		n. b.	n. b.	119

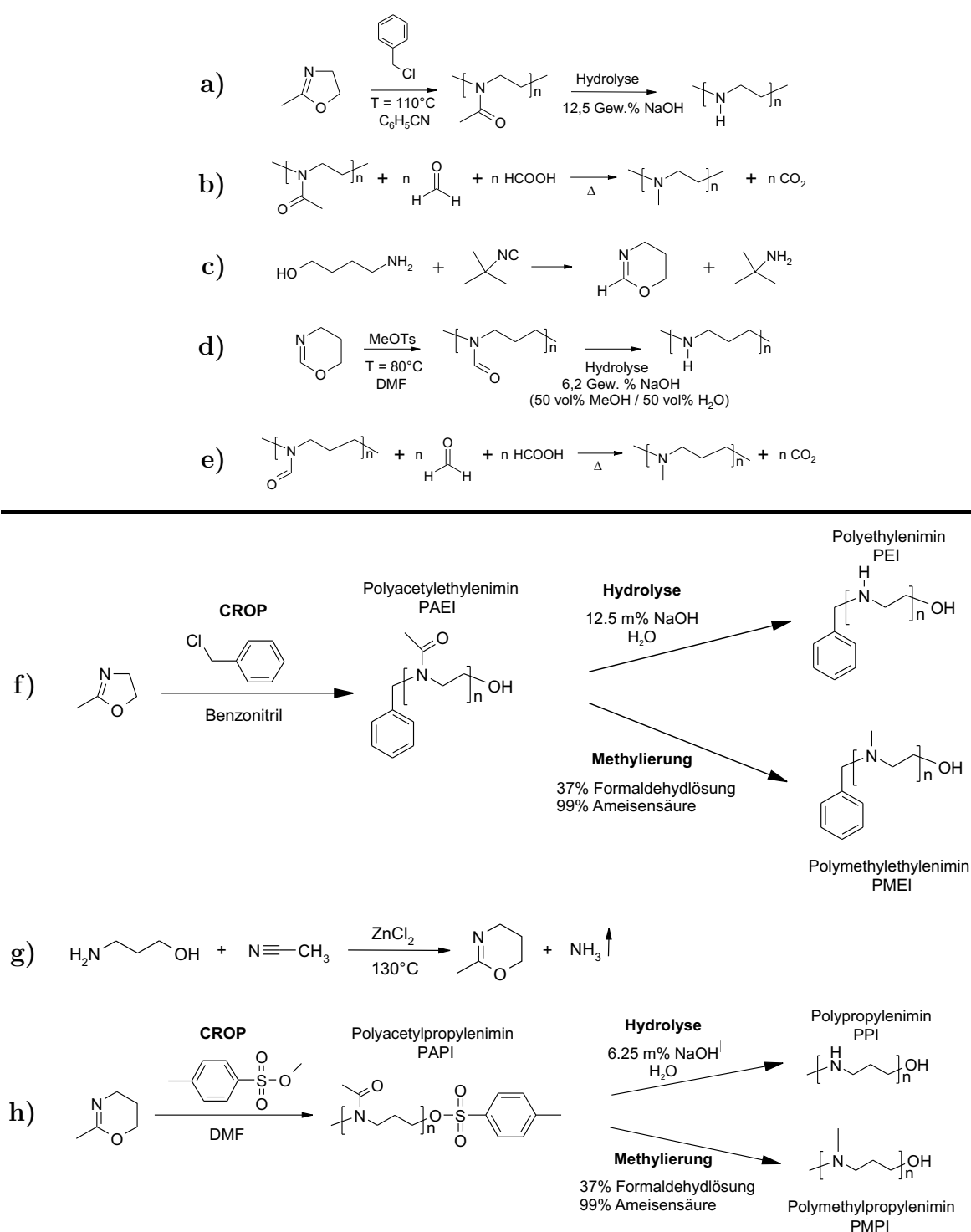


Abbildung 4.1: Schematische Darstellung der Synthese linearer Polyamine. a bis e: Synthese nach HORSTMANN [64] und der dort angegebenen Literatur. f bis h: Synthese nach CORNELIUS, unter anderem basierend auf den Angaben in [65–67]. a, b und f: Synthese von PEI und PMEI. c und g: Synthese des Monomers für die Polypropylenimine. d, e und h: Synthese von PPI und PMPI. CROP: cationic ring-opening polymerization.

Neben den linearen Polyaminen werden auch Homopolymere mit jeweils verschiedenen funktionellen Gruppen, sowie Copolymere mit verschiedenen funktionellen Gruppen in einem Polymer eingesetzt. Die Synthesen wurden wiederum in der Arbeitsgruppe MENZEL durchgeführt. Die eingesetzten Homopolymere werden durch frei radikalische Polymerisation erhalten. Über den selben Mechanismus sind auch Copolymere mit statistischer Verteilung der eingesetzten Monomere über die Polymerkette zugänglich. Es werden also keine Blockcopolymere erhalten. Auf diese Weise wurden alle Kombinationen der Monomere HEAA, DMAEMA und DMAA synthetisiert. Die Molmassen der Polymere liegen in etwa um ein bis zwei Größenordnungen über denen der Polyamine. Die synthetisierten Homopolymere weisen Hydroxy-, Amin- oder Amidfunktionen auf. In den Copolymeren kommen diese Funktionalitäten in Kombination vor.

4.1.2 Ansatzvorschriften für die Kieselsäure-Kondensationsreaktionen

Ansätze mit verschiedenen Polyaminen und Polymeren

Zunächst werden die Pufferlösungen dargestellt. Als Puffersysteme werden Glykolsäure/Glykolat, Essigsäure/Acetat und Malonat/Dimalonat verwendet, so dass pH-Werte von 3.7, 4.7 beziehungsweise 5.5 eingestellt werden. Im Fall der einprotonigen Säuren werden zu 20 mmol der Säure 10 mL einmolare Natronlauge (10 mmol) gegeben. Danach wird auf einen Liter aufgefüllt. Für den Malonatpuffer werden entsprechend zu 20 mmol der Säure 30 mmol Natronlauge gegeben. In beiden Fällen wird eine Säure-Base-Konzentration von je 10 mM erreicht.

Vor dem Ansatz der eigentlichen Kondensationsreaktion muss, außer im Fall einer Referenzmessung ohne Additiv, eines der Additive in einem Puffersystem gelöst werden. Eine Auflistung der verwendeten Additive und deren Konzentrationen findet sich in Tabelle 4.4. Alle Additive lösen sich in weniger als 60 Minuten in der Pufferlösung auf. Bis zur Durchführung der Kondensationsreaktion wird zur sicheren Komplettierung des Lösungsvorganges wenigstens 18 Stunden gewartet. Als Reaktionsgefäß dient ein Schnappdeckelglas. Um während der Reaktion die Adsorption des Additivs an die gläserne Wand des Reaktionsgefäßes zu verhindern, werden etwa 16 mL der Additivlösung in ein sauberes Schnappdeckelglas gefüllt und für drei Stunden stehen gelassen. Danach wird das Glas drei Mal mit bidestilliertem Wasser durchgespült und an der Luft getrocknet. Somit sollte die Gefäßwand durch adsorbiertes Additiv passiviert sein. In dem trockenen Schnappdeckelglas werden dann 200 μ L Salzsäure (0.01 M) vorgelegt und 400 μ L TMOS hinzugefügt. Für etwa eine Minute wird das TMOS hydrolysiert. Auf diese Weise wird eine für kurze Zeit stabile Monokieselsäurelösung erhalten. Dann werden 16 mL Pufferlösung zugegeben. Die Kieselsäurekonzentration in der Reaktionslösung beträgt somit 163.5 mM. Die Zugabe der Pufferlösung und die damit verbundene Anhebung des pH-Wertes markiert den Startzeitpunkt der Kondensationsreaktion. Nach der Zugabe wird das fertige Reaktionssystem noch für gut eine Minute stark gerührt. Das Ansatzschema ist auch in Abbildung 4.2 dargestellt.

Tabelle 4.4: Konzentrationen der verschiedenen eingesetzten Additive. Angegeben sind sowohl die Molmasse bezogen auf eine Monomereinheit M_N , als auch die Konzentration c bezogen auf die Masse und die theoretische Monomerenkonzentration c_N .

Polyamin	Molmasse	Konzentration		
	M_N / g/mol	c / mg/L	c_N / mM	c / m%
DAE	30	100	3.3	0.010
PEI ₈	43	100	2.3	0.010
PEI ₃₀	43	100	2.3	0.010
Lupasol G20	43	100	2.3	0.010
DMDAP	51	132	2.6	0.013
PPI ₁₂	57	132	2.3	0.013
PPI ₂₀	57	132	2.3	0.013
TMDAP	65	165	2.5	0.017
PMPI ₁₂	71	165	2.3	0.017
PMPI ₂₀	71	165	2.3	0.017
PHEAA	115	267	2.3	0.027
PDMAEMA	157	332	2.1	0.033
kPDMAEMA	157	332	2.1	0.033
PDMAA	99	230	2.3	0.023
PVP	111	258	2.3	0.026
PMEAA	129	300	2.3	0.030
PHEAA/PDMAA	106	246	2.3	0.025
PHEAA/PDMAEMA	137	300	2.2	0.030
PDMAEMA/PDMAA	132	289	2.2	0.029
PHEAA/PDMAEMA/PDMAA	119	267	2.2	0.027

Ansätze mit verschiedenen Polyaminkonzentrationen

Wie bei der Untersuchung der verschiedenen Additive wird ein Malonatpuffer hergestellt. Die Pufferkonzentration liegt hier jedoch mit 200 mM zwanzigfach höher als bei den oben beschriebenen Experimenten. Damit kann eine wesentliche Beeinflussung des pH-Wertes durch das Polyamin auch bei höheren Aminkonzentrationen ausgeschlossen werden. Zwei Polyamine werden auf ihren Einfluss untersucht. Dies sind Lupasol G20, ein verzweigtes, unmethyliertes PEI und PMPI₂₀, ein lineares, methyliertes Polypropylenimin. Tabelle 4.5 zeigt die eingesetzten Aminkonzentrationen. Der Ansatz der Kondensationsreaktion erfolgt analog zum Schema in der Abbildung 4.2.

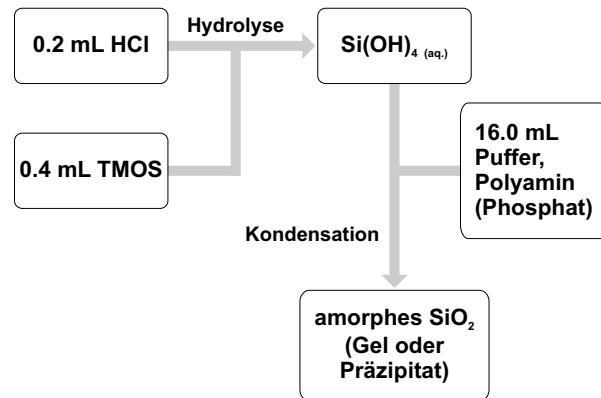


Abbildung 4.2: Schematische Darstellung der Ansatzprozedur.

Tabelle 4.5: Ansätze mit verschiedenen Konzentrationen von PMPI_{20} . Der Faktor bezieht sich auf die Standardmonomerenkonzentration $c_N=2.3$ mM.

Faktor	1.0	1.4	2.8	7.0	14.0
c / mg/L	165	231	462	1155	2310
c_N / mM	2.3	3.2	6.4	16.1	32.2

Tabelle 4.6: Ansätze mit verschiedenen Phosphatkonzentrationen. Das eingesetzte Polyamin ist PMPI_{20} in der Konzentration $c_N=32.2$ mM. Der Faktor bezieht sich auf die Standardkonzentration des Malonatpuffers von 20 mM.

Faktor	0.005	0.05	0.25	1	5
c_P / mM	0.1	1	5	20	100
c_N/c_P	322	32.2	6.44	1.61	0.322

Ansätze mit verschiedenen Phosphatkonzentrationen

In einem Acetatpuffer der Konzentration 200 mM wird Polyamin gelöst. Es werden drei unterschiedliche Systeme zur Untersuchung vorbereitet: PPI_{20} in einer Konzentration von 2.3 mM zur Untersuchung der Reaktionskinetik, PMPI_{20} in einer Konzentration von 2.3 mM zur Untersuchung des Partikelwachstums und PMPI_{20} in einer Konzentration von 32.2 mM zur Untersuchung der Präzipitationsaktivität. Der Ansatz der Kondensationsreaktion erfolgt wie bereits beschrieben gemäß dem Schema in Abbildung 4.2. Beim Rühren der Reaktionsmischung wird dann noch festes Natriumdihydrogenphosphat hinzugefügt, welches sich nahezu sofort auflöst. Die eingesetzten Phosphatmengen und die sich daraus ergebenden Konzentrationen sind der Tabelle 4.6 zu entnehmen.

Tabelle 4.7: Auflistung der eingesetzten Natriumchloridmengen. Die Ionenstärke des Malonatpuffers beträgt 40 mM, die Ionenstärke von Acetat- beziehungsweise Glykolatpuffer 10 mM.

Ionenstärke	ohne Puffer	Malonatpuffer	Acetatpuffer	Glykolatpuffer
0 mM	0.0 mg	—	—	—
10 mM	9.4 mg	—	0.0 mg	0.0 mg
40 mM	37.4 mg	0.0 mg	28.1 mg	28.1 mg
200 mM	187.0 mg	149.6 mg	177.7 mg	177.7 mg
600 mM	561.0 mg	523.6 mg	551.7 mg	551.7 mg
1200 mM	1122.0 mg	1084.6 mg	1112.7 mg	1112.7 mg

Ansätze mit verschiedenen pH-Werten und Ionenstärken

Zur Untersuchung des Einflusses des pH-Wertes werden die gleichen Puffersysteme verwendet wie bei der Untersuchung der Polyamine und Polymere. Auch die Ansatzprozedur entspricht dem bereits beschriebenen Verfahren. Zur Einstellung der Ionenstärke in der Lösung wird Natriumchlorid eingesetzt. Dieses wird als Feststoff während des Rührvorganges nach dem Mischen von Kieselsäure- und Pufferlösung zugegeben und löst sich innerhalb kurzer Zeit vollständig auf. In Tabelle 4.7 sind die erforderlichen Mengen an Natriumchlorid aufgeführt, um in Verbindung mit der Ionenstärke des Puffers in der Reaktionslösung bestimmte Ionenstärken zu erzielen.

Titration der Polymere

Da die Moleküle der eingesetzten Polymere einen ausreichenden Durchmesser besitzen, um mit dynamischer Lichtstreuung erfasst zu werden, können über eine Titration der Polymerlösungen pH-abhängige Konformationsänderungen verfolgt werden. Dazu werden Lösungen der Polymere PHEAA, PDMAEMA, PDMAA und PVP mit den Konzentrationen aus Tabelle 4.4 angesetzt. Die Lösungen sind nicht gepuffert und werden gegen 0.01 molare Salzsäure beziehungsweise unterhalb eines pH-Wertes von 3 gegen einmolare Salzsäure titriert. Die Salzsäure enthält ebenfalls die obige Polymerkonzentration. Somit ist sicher gestellt, dass sich die Polymerkonzentration während der Titration nicht ändert, was ebenfalls zu Konformationsänderungen führen kann. Es wird also lediglich der pH-Effekt beobachtet. In Schritten von 0.5 pH-Einheiten wird eine Probe zur DLS-Messung abgezogen. Das weitere Verfahren der Messung ist Abschnitt 4.1.5 zu entnehmen.

4.1.3 Präzipitationsaktivität diverser Additive

Die Feststellung der Präzipitationsaktivität der verschiedenen Additive erfolgt durch visuelle Beobachtung der Reaktionslösung. Nachdem die Reaktion entsprechend dem Schema aus Abbildung 4.2 gestartet ist, wird sie in einem Wasserbad auf 25 °C temperiert. Es muss eine deutlich sichtbare Trübung der Lösung auftreten, damit von einer Aktivität des Additivs gesprochen werden kann. Die Beobachtungszeit liegt bei Verwendung des Malonat- und des Acetatpuffers bei einer Stunde, bei Verwendung des Glykolatpuffers bei drei Stunden. Die Tabelle 4.8 enthält eine Liste der durchgeführten Präzipitationsexperimente.

Die Reaktionen mit aktiven Additiven werden im halben Maßstab wiederholt. Die Reaktion findet nun in einem auf 25 °C temperierten Zentrifugengläschen statt. Die jeweilige Reaktionszeit

Tabelle 4.8: Übersicht der durchgeführten Präzipitationsexperimente.

Additiv	Malonatpuffer	Acetatpuffer	Glykolatpuffer
ohne Additiv	✓	✓	✓
DAE	✓	✓	✓
PEI ₈	✓	✓	✓
PEI ₃₀	✓	✓	✓
Lupasol G20	✓	✓	✓
DMDAP	✓	✓	✓
PPI ₁₂	✓	✓	✓
PPI ₂₀	✓	✓	✓
TMDAP	✓	✓	✓
PMPI ₁₂	✓	✓	✓
PMPI ₂₀	✓	✓	✓
PHEAA	✓	✓	—
PDMAEMA	✓	✓	—
kPDMAEMA	✓	—	—
PDMAA	✓	✓	✓
PVP	✓	✓	✓
PMEAA	✓	✓	✓
PHEAA/PDMAA	✓	✓	✓
PHEAA/PDMAEMA	✓	✓	—
PDMAEMA/PDMAA	✓	✓	—
PHEAA/PDMAEMA/PDMAA	✓	✓	—

bleibt unverändert. Nach Ablauf der Reaktionszeit wird die Reaktionslösung für fünf Minuten bei 4000 U/Min zentrifugiert. Danach wird die überstehende Lösung abdekantiert und der Bodensatz in etwa 8 mL Wasser redispersiert. Nach erneuter Zentrifugation wird das Präzipitat noch zwei Mal in Methanol dispergiert und abzentrifugiert. Damit ist das Präzipitat von überschüssiger Kieselsäure und einem Großteil des Wassers befreit. Die anschließende Trocknung erfolgt bei Raumtemperatur im Wasserstrahlvakuum. Durch das Waschen mit Methanol dauert der Trocknungsvorgang lediglich einige Minuten. Das getrocknete Präzipitat wird zur Bestimmung der Präzipitatenmenge gewogen.

4.1.4 Kinetik der Kondensationsreaktion

Durchführung der Messungen

Der fertige Ansatz aus Abschnitt 4.1.2 wird in ein thermostatisiertes Wasserbad mit einer Temperatur von 25 °C gestellt. In bestimmten Zeitabständen werden aus dem Reaktionsvolumen 100 µL entnommen und in 0.6 mL Wasser verdünnt. Die Reaktion in der Probe wird durch die Verdünnung derart verlangsamt, dass sie quasi gestoppt ist. Nach gründlichem Durchmischen werden der verdünnten Lösung 200 µL entnommen und in ein Schnappdeckelgläschen mit angesäuerter Molybdatlösung gegeben. Diese Lösung besteht aus 8 mL Wasser, 0.5 mL Schwefelsäure (1.5 M) und 2.0 mL Ammoniumheptamolybdatlösung (0.03 M). Das Gläschen wird verschlossen und gut geschüttelt. Dieser Zeitpunkt markiert den Beginn der Bildung des Silicomolybdat-Komplexes. Exakt zehn Minuten später wird die Absorption des Komplexes mit einem UV-Vis-Spektrometer gemessen. Das Arbeitsschema dieser Methode ist in Abbildung 3.1 zu sehen.

Das für die kinetischen Messungen verwendete UV-Vis-Photometer ist ein **UVmini-1240** von der Firma **Shimadzu**. Es handelt sich dabei um ein Einstrahlphotometer mit einem Wellenlängenbereich von 190 bis 1100 nm. Die Lichtquellen sind eine 20 W Halogenlampe und eine Deuteriumlampe. Der Monochromator wird durch ein aberrationskorrigiertes, holographisches Gitter dargestellt. Die Detektion erfolgt über eine Silicium-Photodiode. Die Messwerte driften um 0.001 Abs/h bei zweistündiger Aufwärmzeit.

Die Probennahme erfolgt zu Beginn der Kondensationsreaktion in Abständen von vier Minuten. Mit dem Fortschreiten der Reaktion wird das Zeitintervall verlängert. Gegen Ende der Reaktion liegen zwischen den Messungen jedoch nicht mehr als 30 Minuten. In der Tabelle 4.9 sind die durchgeführten Messungen aufgeführt. Zur Überprüfung der Reproduzierbarkeit werden alle Experimente mindestens zweimal durchgeführt.

Um Variationen im pH-Wert der Reaktionslösung genau beobachten zu können, wird über den Zeitraum der kinetischen Messung einige Male der pH-Wert bestimmt. Das verwendete Messgerät ist ein **pH-Meter 765 Calimatic** von **Knick**. Als Elektrode wird eine **Blueline 18 pH** von **SCHOTT** eingesetzt.

Tabelle 4.9: Übersicht der durchgeführten Kinetik-Messungen.

Additiv	Malonatpuffer	Acetatpuffer	Glykolatpuffer
ohne Additiv	✓	✓	✓
DAE	✓	✓	✓
PEI ₈	✓	✓	✓
PEI ₃₀	✓	✓	✓
Lupasol G20	✓	✓	✓
DMDAP	✓	✓	✓
PPI ₁₂	✓	✓	✓
PPI ₂₀	✓	✓	✓
TMDAP	✓	✓	✓
PMPI ₁₂	✓	✓	✓
PMPI ₂₀	✓	✓	✓
PHEAA	✓	✓	—
PDMAEMA	✓	✓	—
kPDMAEMA	—	—	—
PDMAA	✓	✓	—
PVP	—	—	—
PMEAA	—	—	—
PHEAA/PDMAA	✓	✓	—
PHEAA/PDMAEMA	✓	✓	—
PDMAEMA/PDMAA	✓	✓	—
PHEAA/PDMAEMA/PDMAA	✓	✓	—

Verifizierung der Molybdat-Methode

Zur Überprüfung der Qualität der kinetischen Messungen mit der Molybdat-Methode werden einige zusätzliche Experimente durchgeführt. Von dem mit UV-Vis-Spektroskopie nachzuweisenden Silicomolybdat-Komplex wird ein komplettes Spektrum zur Bestimmung des Absorptionsmaximums aufgenommen. Dazu wird ein Ansatz aus 16.2 mL Salzsäure (0.01 M) und 400 μ L TMOS bereitet. Somit beträgt die Kieselsäurekonzentration der Lösung 163.5 mM. Aus dem Ansatz wird eine Probe von 100 μ L entnommen und entsprechend der Vorschrift zur Molybdat-Methode behandelt. Das Spektrum wird in einem Wellenlängenbereich von 3300 nm bis 175 nm mit einem **Cary 5E** der Firma **Varian** aufgenommen. Das erhaltene Spektrum ist in Abbildung 4.3 wiedergegeben. Es weist lediglich einen Peak auf. Das Maximum der Absorption liegt bei einer

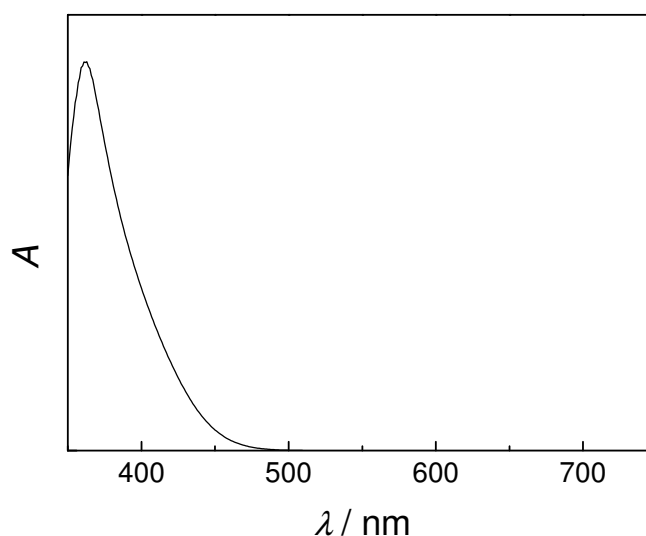


Abbildung 4.3: Spektrum des Silicomolybdat-Komplexes.

Wellenlänge von 362 nm.

Die Kalibration der Molybdat-Methode erfolgt durch Messung diverser bekannter Kieselsäurekonzentrationen. In einem Schnappdeckelgläschen werden je 0, 100, 200, 300 und 400 μL TMOS vorgelegt und mit 0.01 molarer Salzsäure auf 16.6 mL aufgefüllt. Der pH-Wert der Lösung beträgt somit 2 und die Kondensationsreaktion findet nur äußerst langsam statt. Dadurch ist gewährleistet, dass die gesamte eingesetzte Kieselsäure auch durch die Molybdat-Methode erfasst wird. Zur Messung der Konzentrationen in den Ansätzen wird analog dem Abschnitt über die Molybdat-Methode verfahren.

In Abbildung 4.4 sind exemplarische Kalibrationsgeraden gezeigt. Im untersuchten Konzentrationsbereich herrscht ein linearer Zusammenhang zwischen Konzentration und Absorption. Mit der Geradengleichung kann daher aus den Messwerten stets die Kieselsäurekonzentration errechnet werden. Die Geradengleichung ist ebenfalls in Abbildung 4.4 enthalten. Zur Qualitätssicherung wird die Kalibration im Abstand von jeweils etwa sechs Monaten wiederholt.

Zur Identifizierung der molybdatreaktiven Kieselsäurespezies werden Reaktionsansätze entsprechend Abschnitt 4.1.2 hergestellt. Drei Reaktionssysteme enthalten jeweils Malonatpuffer, Acetatpuffer oder Glykolatpuffer, aber kein Additiv.

Aus den ersten drei Ansätzen wird zu drei Zeitpunkten der Reaktion jeweils eine Probe von 100 μL entnommen. Bei diesen drei Zeitpunkten handelt es sich um den Beginn der Reaktion, den Zeitpunkt des halben Umsatzes der Kieselsäure und den Zeitpunkt, an dem drei Viertel der eingesetzten Kieselsäure umgesetzt sind. Die entnommene Probe wird entsprechend der Molybdat-Methode mit angesäuerter Molybdatlösung behandelt. Allerdings wird nun der Silicomolybdat-Komplex nicht erst nach zehn Minuten, sondern sofort und im Abstand von zehn Sekunden immer

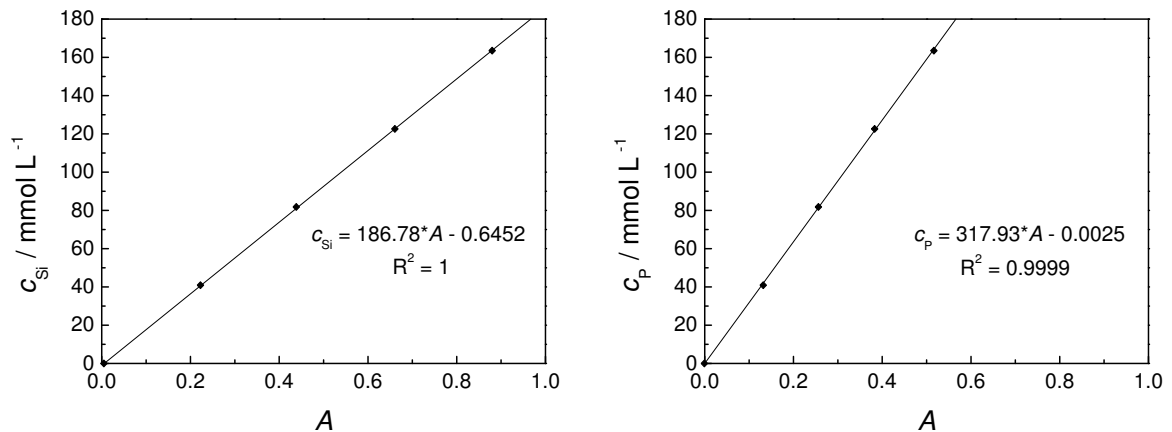


Abbildung 4.4: Kalibrationsgeraden zur Molybdat-Methode. Links: Gerade zur Bestimmung der Kieselsäurekonzentration; rechts: Gerade zur Bestimmung der Phosphatkonzentration.

wieder vermessen. Die Zeitpunkte der Probennahme sind dabei so gewählt, dass die Absorption des ersten Messpunktes bei allen drei Ansätzen gleich ist. Auf diese Weise ist die Vergleichbarkeit der Werte gewährleistet.

Die erhaltenen Kurven sind in Abbildung 4.5 zu sehen. Mit der Zeit werden die kondensierten Kieselsäurespezies durch Bildung des Komplexes wieder aufgelöst und die Konzentration an detektierter Kieselsäure steigt. Es ist deutlich zu erkennen, dass die Steigung der Kurven stark vom pH-Wert der Lösung und dem Zeitpunkt der Probennahme abhängt. Je steiler der Anstieg der Kurve, desto kleinere Kieselsäurespezies sind in der Reaktionslösung vorhanden, da kleinere Oligomere schneller wieder aufgelöst werden können. Da die Konzentrationen zur Zeit $t = 0$ gleich sind, ist auch die Konzentration an sehr kleinen Kieselsäurespezies, womöglich nur Monomere und Dimere, identisch. An diesem Punkt der Reaktion ist bei Reaktionen mit unterschiedlichem pH-Wert jedoch eine stark unterschiedliche Verteilung der Spezies in der Lösung gegeben. Die Reaktion mit dem höchsten pH-Wert besitzt den geringsten Anteil an kleinen Spezies, da die gemessene Konzentration langsam und nicht so weit ansteigt. Je niedriger der pH-Wert, desto steiler die Kurve und desto mehr kleine Spezies sind vorhanden. Diese Beobachtung gilt für alle drei Probennahmen. Bei niedrigem pH-Wert sind also länger kleine Kieselsäurespezies in der Lösung vorhanden als bei hohem pH-Wert. Dies ist auch daran zu erkennen, dass die Reaktion beim niedrigsten pH-Wert noch zur zweiten Probennahme, wenn fast die Hälfte an Monomer und Dimer verbraucht sind, die gesamte Kondensationsreaktion durch die Bildung des Molybdatkomplexes rückgängig gemacht werden kann. Bei höheren pH-Werten dagegen kondensieren die größeren Spezies bevorzugt weiter, während Monomer und Dimer nicht weiter miteinander kondensieren. Diese Beobachtungen können damit begründet werden, dass bei höherem pH-Wert die höher kondensierten Spezies eine hohe negative Oberflächenladung aufweisen und somit beson-

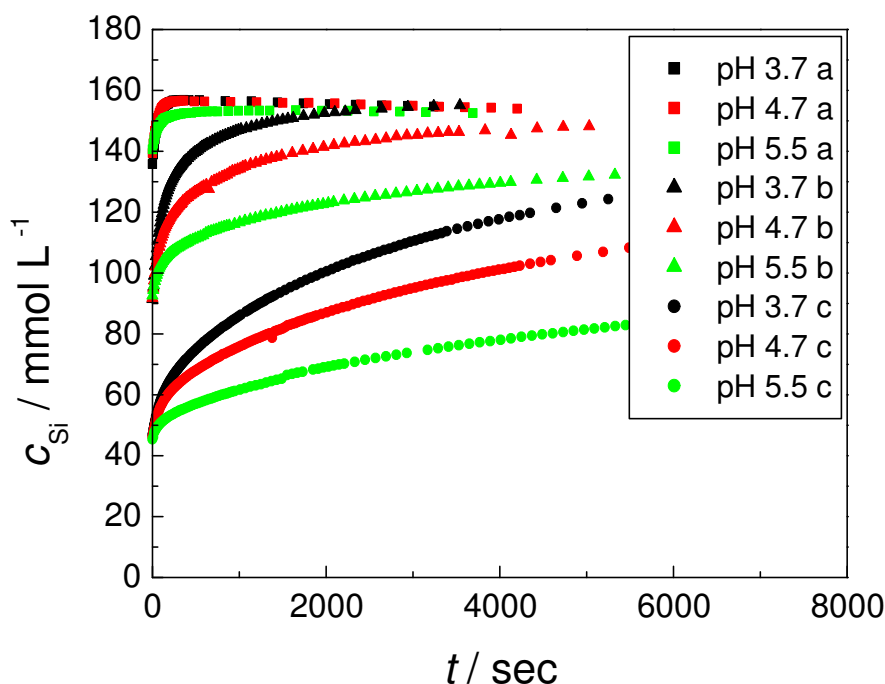


Abbildung 4.5: Kinetik der Bildung des Silicomolybdat-Komplexes. Der Glykolatpuffer erzeugt einen pH-Wert von 3.7. Die entsprechenden Werte für Acetat- und Malonatpuffer liegen bei 4.7 und 5.5. Der Messpunkt „a“ entspricht dem Beginn der Reaktion. Probe „b“ wurde nach halbem Umsatz der Kieselsäure entnommen. Probe „c“ entspricht dem Zeitpunkt, an dem drei Viertel der eingesetzten Kieselsäure umgesetzt sind.

ders bevorzugt mit den niedermolekularen Spezies reagieren. Die Reaktion der kleineren Spezies untereinander ist dagegen zurückgedrängt.

In einem weiteren Ansatz werden zu 100 μL TMOS 4.05 mL Salzsäure (0.01 M) gegeben. Analog zu diesem Ansatz werden zu 0.0963 g festem Kieselsäureoktamer 4.15 mL Salzsäure (0.01 M) gegeben, was in beiden Reaktionen zu einer Kieselsäurekonzentration von 163.5 mM führen sollte. Bei dem eingestellten pH-Wert von 2 schreitet die Kondensation nur sehr langsam voran und kann vernachlässigt werden. Nach dem Ansetzen der Lösung wird eine Probe genommen und die Bildung des Silicomolybdat-Komplexes mit dem UV-Vis-Gerät verfolgt.

Abbildung 4.6 zeigt die Ergebnisse dieser Messungen. Da im Feststoff des Kieselsäureoktamers eine unbekannte Menge Wasser gebunden ist, können die ermittelten Konzentrationen der beiden Reaktionen nicht direkt miteinander verglichen werden. Stattdessen werden die gemessenen Absorptionswerte für beide Reaktionen auf den maximal erreichten Wert normiert. Es ist zu erkennen, dass durch die Auflösung des Oktamers der Anstieg der Absorption langsamer erfolgt als im Fall des Monomers, wo sich der Silicomolybdat-Komplex direkt bilden kann. Nach einer Zeit von zehn Minuten haben jedoch in beiden Reaktionen die Absorptionswerte bereits mehr als

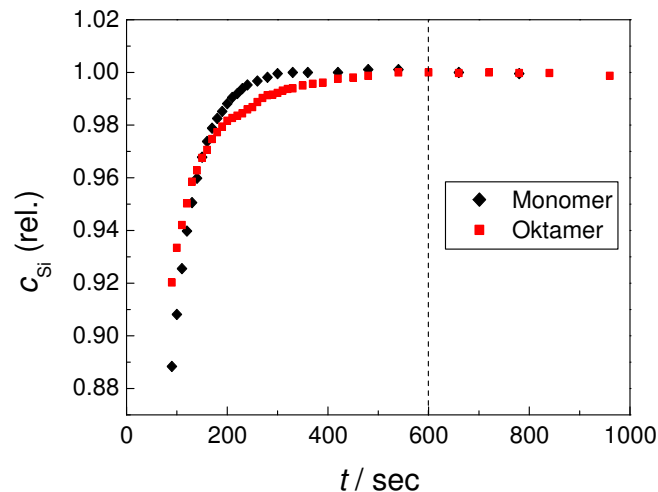


Abbildung 4.6: Molybdatreaktivität des Kieselsäureoktamers. Da das Kieselsäuremonomer direkt mit der Molybdatlösung reagieren kann, steigt die Kurve hier schneller an. Zum Zeitpunkt der kinetischen Messungen nach zehn Minuten ist jedoch auch das Oktamer vollständig zerlegt.

99.5 % des Maximalwertes erreicht. Das heißt, dass auch das Oktamer innerhalb von zehn Minuten durch die Bedingungen in der Molybdatlösung vollständig zerlegt wird. Ein Ende der initial phase wird bei den kinetischen Untersuchungen daher erst beobachtet, wenn die Kondensationsreaktion Oligomere hervorgebracht hat, die deutlich größer sind als das Oktamer. Diese Methode wurde bereits in Literatur [68] benutzt, um diverse Kieselsäureoligomere zu charakterisieren.

4.1.5 Partikelbildung und -wachstum

Für die Bestimmung der Partikeldurchmesser genügt ein Viertel des Ansatzes analog dem Schema aus Abbildung 4.2. Nach dem Ansatz wird die Reaktionslösung in eine PP-Spritze aufgezogen und durch einen Spritzenfilter gedrückt. Dieser **PURADISC**-Filter der Firma **Whatman** hat eine Membran aus Polytetrafluorethylen (PTFE) und einem Porendurchmesser von 0.45 μm . Zunächst wird der Filter durch Spülen mit 1 mL der Reaktionslösung konditioniert. Ein weiterer Milliliter wird zum Spülen der Messküvette verwendet. Die verwendeten Küvetten sind aus Polystyrol und von der Firma **Sarstedt** zu beziehen. Für die Messung werden schließlich 1.2 mL Reaktionslösung in die Küvette gefüllt und diese mit einem Deckel verschlossen. Es ist unbedingt darauf zu achten, dass sich keine Luftblasen in der Lösung befinden. Die Küvette wird in das Messgerät für dynamische Lichtstreuung, ein **Zetasizer Nano ZS** der Firma **Malvern Instruments**, eingesetzt und die Messung gestartet.

Damit die einzelnen Messungen vergleichbar sind, muss das DLS-Gerät auf konstante Messbedingungen eingestellt werden. Ein Messwert entsteht aus der Mittelung von zwölf Durchgängen mit einer Dauer von je zehn Sekunden. Die Messposition des Lasers ist die Mitte der Küvette. Die

Tabelle 4.10: Übersicht der durchgeführten DLS-Messungen.

Additiv	Malonatpuffer	Acetatpuffer	Glykolatpuffer
ohne Additiv	✓	✓	✓
DAE	✓	—	—
PEI ₈	✓	—	—
PEI ₃₀	✓	✓	—
Lupasol G20	✓	✓	—
DMDAP	✓	—	—
PPI ₁₂	✓	—	—
PPI ₂₀	✓	—	—
TMDAP	✓	—	—
PMPI ₁₂	✓	✓	—
PMPI ₂₀	✓	✓	✓
PHEAA	✓	✓	✓
PDMAEMA	✓	✓	✓
kPDMAEMA	✓	✓	—
PDMAA	✓	✓	✓
PVP	✓	✓	✓
PMEAA	✓	✓	✓
PHEAA/PDMAA	✓	✓	—
PHEAA/PDMAEMA	✓	✓	—
PDMAEMA/PDMAA	✓	✓	—
PHEAA/PDMAEMA/PDMAA	✓	✓	—

Tabelle 4.10 enthält eine Auflistung der mit dieser Methode durchgeführten Messungen. Die Messungen im malonat-gepufferten System werden dreimal durchgeführt und die Messwerte über die drei Messungen gemittelt. Die Messungen im acetat-gepufferten System werden zweimal, die im glykolat-gepufferten System einmal durchgeführt. Von jedem System wird auch eine Blindprobe ohne Einsatz des Silicaprecursors vermessen.

Zur Bestimmung des Zeta-Potentials wird auf den gleichen Ansatz wie bei der Größenbestimmung zurückgegriffen. Allerdings wird nun die spezielle Kapillar-Küvette von **Malvern** verwendet und nach der Konditionierung des Spritzenfilters mit zwei Millilitern der Reaktionslösung durchspült, bevor sie dann mit zwei Stopfen verschlossen wird. Das Gerät wird auf 20 Durchgänge pro Messung und eine Spannung von 150 Volt eingestellt.

4.1.6 Morphologische Untersuchungen der Präzipitate

Für die morphologischen Untersuchungen werden die Präzipitate verwendet, welche bei der Untersuchung der Präzipitationsaktivität isoliert wurden. Eine Liste der hergestellten Präzipitate durch Einsatz verschiedener Additive findet sich in Tabelle 4.11.

Von den erhaltenen Präzipitaten werden rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen angefertigt. Dafür wird ein Gerät der Firma **JEOL** verwendet. Die Typenbezeichnung ist **JSM-6700 F**. Als Beschleunigungsspannung wird 2.0 kV eingestellt. Der Arbeitsabstand beträgt etwa 8.5 mm. Diese Messungen werden von Christin Menneking durchgeführt. Unterstützende Aufnahmen mit niedriger Auflösung werden mit einem **Phillips 30 XL ESEM** erstellt. Hier müssen die Proben vor der Untersuchung mit Gold bedampft werden. Als Beschleunigungsspannung und Arbeitsab-

Tabelle 4.11: Übersicht der hergestellten REM-Proben.

Additiv	Malonatpuffer	Acetatpuffer	Glykolatpuffer
ohne Additiv	—	—	—
DAE	—	—	—
PEI ₈	—	—	—
PEI ₃₀	✓	—	—
Lupasol G20	✓	—	—
DMDAP	—	—	—
PPI ₁₂	—	—	—
PPI ₂₀	✓	—	—
TMDAP	—	—	—
PMPI ₁₂	✓	—	—
PMPI ₂₀	✓	—	—
PHEAA	—	—	—
PDMAEMA	✓	—	—
kPDMAEMA	✓	—	—
PDMAA	✓	✓	✓
PVP	✓	✓	✓
PMEAA	✓	✓	✓
PHEAA/PDMAA	—	—	—
PHEAA/PDMAEMA	—	—	—
PDMAEMA/PDMAA	—	—	—
PHEAA/PDMAEMA/PDMAA	—	—	—

stand werden nun 5.0 kV beziehungsweise 6.8 mm gewählt.

Für Untersuchungen der inneren Oberfläche durch Sorptionsmessungen werden einige der Proben für 24 Stunden bei 500 °C calciniert. Vor der eigentlichen Messung werden etwa 100 mg der calcinierten Probe für wenigstens 24 Stunden bei 200 °C ausgeheizt. Anschließend wird das Messprogramm gestartet. Die Messungen werden an einem **Autosorb-1** der Firma **QuantaChrome** durchgeführt. Als Adsorptiv wird Stickstoff eingesetzt. Die Analysentemperatur beträgt 77.3 K, p_0 liegt bei etwa 760 Torr. Es werden 79 Messpunkte aufgenommen, wobei jedes Mal drei Minuten zur Einstellung des Gleichgewichtes gewartet wird. Die Gesamtdauer der Analyse liegt zwischen 500 und 700 Minuten. Die Sorptionsmessungen werden von Songül Noyun durchgeführt.

4.1.7 Untersuchungen zur Zusammensetzung der Präzipitate

Zur Untersuchung der chemischen Zusammensetzung der Präzipitate werden die uncalcinierten Proben der Reaktionen mit variiertem Polyamin- und variiertem Phosphatkonzentration verwendet, die bei der Beobachtung der Präzipitationsaktivität erhalten wurden. Für die thermogravimetrischen Untersuchungen wird ein simultanes Thermoanalysengerät (**STA 429**) der Firma **Netzsch** verwendet. Dazu werden etwa 15 mg der jeweiligen Probe in einen Tiegel gegeben. Unter Luft wird dann die Temperatur mit einer Geschwindigkeit von 5 Grad pro Minute auf 1000 °C erhöht. Die thermogravimetrischen Messungen werden von Falk Heinroth durchgeführt.

Die Elementaranalyse erfordert eine Probenmenge von etwa 15 mg. Das verwendete Gerät ist ein **Vario EL** der Firma **Elementar Analysensysteme GmbH**. Bei den Elementaranalysen handelt es sich um Servicemessungen des Instituts für Organische Chemie der Universität Hannover.

4.1.8 Übersicht über alle durchgeführten Experimente

Zur besseren Übersicht sind in Tabelle 4.12 alle durchgeführten Untersuchungen der verschiedenen Additive aufgelistet. Zu allen Kombinationen der untersuchten Additive mit den drei verwendeten Puffersystemen sind die angewendeten Messmethoden angegeben.

Tabelle 4.12: Übersicht über alle durchgeführten Experimente.

Polyamin	Malonatpuffer	Acetatpuffer	Glykolatpuffer
ohne Additiv	● ● ●	● ● ●	● ● ●
DAE	● ● ●	● ●	● ●
PEI ₈	● ● ●	● ●	● ●
PEI ₃₀	● ● ● ●	● ● ●	● ●
Lupasol G20	● ● ● ●	● ● ●	● ●
DMDAP	● ● ●	● ●	● ●
PPI ₁₂	● ● ●	● ●	● ●
PPI ₂₀	● ● ● ●	● ●	● ●
TMDAP	● ● ●	● ●	● ●
PMPI ₁₂	● ● ● ●	● ● ●	● ●
PMPI ₂₀	● ● ● ●	● ● ●	● ● ●
PHEAA	● ● ●	● ● ●	●
PDMAEMA	● ● ● ●	● ● ●	●
kPDMAEMA	● ● ●	●	
PDMAA	● ● ● ●	● ● ● ●	● ● ●
PVP	● ● ●	● ● ●	● ● ●
PMEAA	● ● ●	● ● ●	● ● ●
PHEAA/PDMAA	● ● ●	● ● ●	●
PHEAA/PDMAEMA	● ● ●	● ● ●	
PDMAEMA/PDMAA	● ● ●	● ● ●	
PHEAA/PDMAEMA/PDMAA	● ● ●	● ● ●	

- Präzipitationsexperiment
- Molybdat-Methode
- Dynamische Lichtstreuung
- REM

4.2 Computer-Modellierungen

Alle Modellierungen werden mit dem Programm **CERIUS**² Version 4.8.1 von **Accelrys** durchgeführt. Bei dem verwendeten Kraftfeld handelt es sich stets um das **COMPASS**-Kraftfeld. Die Rechner für die Modellierungen sind eine **SGI Octane** mit einer 2300 MHz MIPS R12000(IP30) CPU mit MIPS R12010 FPU und 2 Gigabyte Hauptspeicher sowie eine **SGI O₂** mit einer 1300 MHz MIPS R12000(IP30) CPU mit MIPS R12010 FPU und 640 Megabyte Hauptspeicher. Die Rechner laufen mit dem **IRIX**-Betriebssystem Release 6.5.

4.2.1 Kieselsäureoligomere

Zur Modellierung der Konformationen verschiedener niedermolekularer Kieselsäureoligomere werden zunächst diverse Moleküle skizziert. Es sollen unterschiedliche Strukturisomere der Oligomere vom Trimer bis zum Oktamer untersucht werden. Bis zum Pentamer werden alle möglichen Isomere skizziert. Aufgrund der stark ansteigenden Anzahl möglicher Isomere wird ab dem Hexamer lediglich eine Auswahl der interessantesten Strukturen untersucht. Die Isomere lassen sich unterteilen in lineare Strukturen, cyclische Strukturen mit und ohne Seitenketten, Bi- und Tricyclen, dreidimensionale Raumstrukturen, sowie verzweigte Ketten. Eine Darstellung aller untersuchten Oligomere findet sich in Abbildung 4.7.

Die Energien der skizzierten Strukturen werden zunächst minimiert, um die Bindungslängen und -winkel grob zu verbessern. Im Anschluss werden die Molekülparameter mit einer Quenched Dynamics-Rechnung weiter optimiert. Danach wird mit dem ersten Minimum eine Moleküldynamik durchgeführt, um die Entwicklung der Konformation über einen kurzen Zeitraum zu beobachten. Alle Dynamiken werden in der Gasphase unter Simulation von konstantem Volumen und konstanter Temperatur durchgeführt. Beispiele für die verwendeten LOG-Dateien mit allen Simulationsparametern sind im Anhang C zu finden.

Um auch den Effekt einer wässrigen Lösung zu simulieren, wird das lineare Oktamer in eine Elementarzelle mit den Abmessungen 25 Å x 25 Å x 20 Å gesetzt. Diese Elementarzelle enthält zusätzlich etwa 400 Wassermoleküle. Auch dieses Modell wird zuerst minimiert, dann gequencht und zuletzt einer Moleküldynamik unterworfen.

Die Konformation mit dem geringsten gefundenen Energieinhalt, das sogenannte erste Minimum, wird für jedes Oligomer ausgewählt und die vorhandenen Wasserstoffbrücken markiert.

4.2.2 Konformationen der Polymere

Die möglichen Konformationen der von der Arbeitsgruppe MENZEL hergestellten Homopolymere und Copolymere sollen durch Modellierungsmethoden untersucht werden. Dazu werden die jeweiligen Monomere HEAA, DMAEMA und DMAA skizziert. Deren Struktur ist auch in Tabelle 4.2 zu sehen. Jeweils 24 dieser Monomereinheiten werden zu einer Kette verbunden, um das Poly-

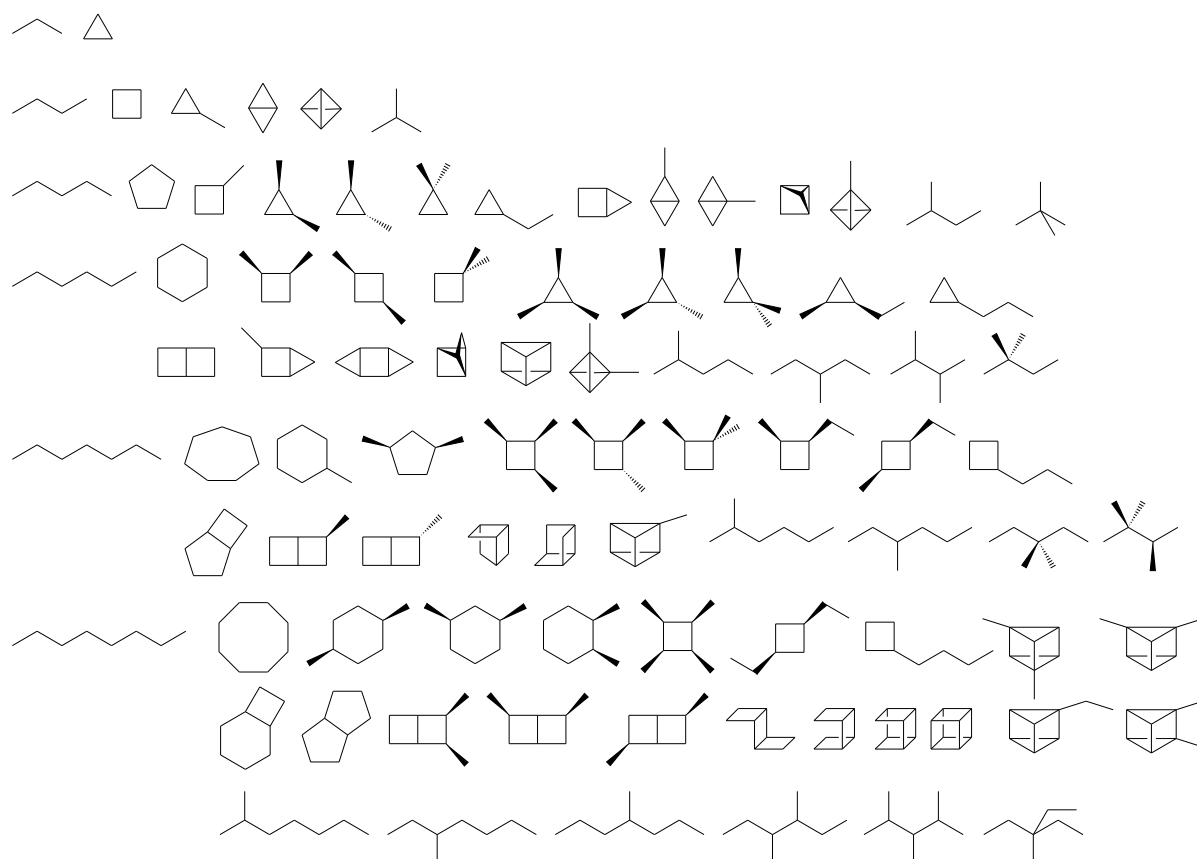


Abbildung 4.7: Schematische Darstellung der simulierten Kieselsäureoligomere. Von oben nach unten sind die Strukturisomere vom Trimer bis zum Oktamer aufgeführt. Bei den untersuchten Molekülen sind lineare, cyclische, bicyclische, tricyclische, dreidimensionale und verzweigte Strukturen berücksichtigt. Der Übersichtlichkeit halber wurden die Brücken-Sauerstoffatome und die endständigen Silanolgruppen weggelassen.

mer zu simulieren. Eine größere Kettenlänge ist aufgrund der begrenzten Rechnerkapazität nicht möglich. Bei den Copolymeren werden die verschiedenen Monomereinheiten immer abwechselnd gesetzt, um dem Charakter der statistischen Verteilung der Monomere in den realen Copolymeren zu entsprechen. Alle möglichen Kombinationen der Monomere, sowie auch das Terpolymer, werden modelliert.

Um ebenfalls den Einfluss der Protonierung der Polymerketten zu untersuchen, werden die protonierbaren Gruppen mit je einem zusätzlichen Wasserstoffatom versehen. Protonierbar sind ausschließlich die Stickstoffatome der Aminfunktion des DMAEMA. Weder die Amidfunktion noch die Hydroxygruppe von DMAA beziehungsweise HEAA werden als protonierbar angesehen. Gegenionen für die protonierten Gruppen sind im Modell nicht enthalten. Es handelt sich um eine Simulation in der Gasphase.

Die Energien aller skizzierten Modelle werden zunächst minimiert und die Strukturen mit einer Quenched Dynamics-Rechnung optimiert. Jeweils das erste Minimum dieser Dynamiken wird der Ausgangspunkt für eine weitere Moleküldynamik. Da es sich bei den simulierten Polymerketten bereits um sehr komplexe Moleküle handelt, werden im Anschluss an die Moleküldynamiken nochmals Quenched Dynamics-Simulationen durchgeführt. Dazu werden die Energien der ersten fünf Minima jeder Moleküldynamik minimiert und diese Struktur für eine Quenched Dynamics verwendet. Beispiele der verwendeten LOG-Dateien für die verschiedenen Simulationsdurchgänge befinden sich in Anhang C. Das erste Minimum aller durchgeführten Rechnungen zu einer Struktur ist die Konformation mit dem geringsten gefundenen Energieinhalt.

4.3 Enzyme aus Schwämmen

4.3.1 Aktivität von Silicatein

Die Untersuchung der Silicateinaktivität wird in einer Pufferlösung mit 50 mM MOPS, 25 mM Natronlauge, 100 mM Natriumchlorid und 0.1 mM Zinksulfat durchgeführt. Der Puffer sorgt für einen konstanten pH-Wert von 7. Zusätzlich wird eine Mercaptoethanol-Lösung, bestehend aus 993 μL Wasser und 7 μL Mercaptoethanol sowie ein Gemisch aus 5.93 μL TMOS und 34.07 μL DMSO benötigt.

Für den Ansatz der Reaktion werden 1.92 mL der Pufferlösung in ein eppendorf-Gefäß aus Polypropylen vorgelegt. Dazu werden 20 μL Mercaptoethanol-Lösung, 40 μL des TMOS/DMSO-Gemisches und zum Schluss 20 μL Proteinlösung (1 $\mu\text{g}/\mu\text{L}$) gegeben. Die eingesetzten Proteine sind Albumin und Silicatein. Rekombinantes Silicatein wurde von der Arbeitsgruppe von SCHRÖDER und MÜLLER zur Verfügung gestellt. Eine zusätzliche Reaktion mit Silicatein wird in Anwesenheit von 0.5 mM Eisen(III)-chlorid durchgeführt, welches vor dem Ansatz im Puffersystem gelöst wird. Für eine Blindprobe wird kein Protein zugegeben und stattdessen ein entsprechendes Volumen an Pufferlösung hinzugefügt. Für die Untersuchung von Reaktionen mit Kieselsäure als Substrat werden anstelle des TMOS/DMSO-Gemisches 23.7 μL eines frisch präparierten 1:1-Gemisches von TMOS und Salzsäure (0.01 M) eingesetzt. Bei allen Experimenten zur Aktivität des Silicateins beträgt die Ausgangskonzentration des Silica-Precursors somit 40 mM.

Nach der Zugabe der Reaktionsbestandteile wird das Gefäß in den Probenblock eines eppendorf Thermomixers gesteckt und bei 25 °C und 300 U/min geschüttelt. In bestimmten Zeitintervallen wird das Gerät gestoppt und eine Probe von 100 μL entnommen. Die Probe wird in ein Schnappdeckelgläschen mit angesäuerter Molybdatlösung gegeben (Zusammensetzung siehe Abb. 3.1) und geschüttelt. Nach zehn Minuten wird dann die Absorption der Lösung bei 400 nm gemessen.

4.3.2 Aktivität von Silicase

Für die Untersuchungen der Silicaseaktivität wird eine Lösung mit 50 mM MOPS, 25 mM Natronlauge, 100 mM Natriumchlorid, 5 mM Calciumchlorid, 0.1 mM Zinksulfat und 0.5 mM Dithiothreitol bereit. Diese Lösung puffert bei einem pH-Wert von 7. Der Reaktionsansatz besteht aus 1.95 mL der Pufferlösung, 6 mg Silica-Substrat und 50 μ L Silicase-Lösung. Die rekombinate Silicase stammt von der Arbeitsgruppe von SCHRÖDER und MÜLLER. Eine Blindprobe wird mit 2 mL Pufferlösung und ohne Silicase durchgeführt. Die verwendeten Substrate umfassen Kieselgel KS60, Kieselgur, Silica-Sodalith, Kaolin und Quarz.

Der Ansatz erfolgt wie bereits bei der Untersuchung der Silicateinaktivität in einem eppendorf-Gefäß aus Polypropylen. Als eingestellte Reaktionsbedingungen sind eine Temperatur von 25 °C und eine Umdrehungszahl von 1400 U/min zu nennen. Das weitere Messverfahren entspricht der Methode, die bei der Messung der Silicateinaktivität zur Anwendung kommt.

Kapitel 5

Modellsysteme für Polyamine und Silaffine

5.1 Präzipitationsaktivität diverser Additive

5.1.1 Präzipitationsaktivität verschiedener Polyamine

Die Ergebnisse der Untersuchungen werden aus Gründen der Übersichtlichkeit in verschiedene Gruppen unterteilt. Zum einen wurden verschiedene Puffersysteme verwendet. Zudem lassen sich die Polyamine entsprechend ihrer Struktur in die Gruppen der PEIs, PPIs und PMPIs unterteilen.

Die Ergebnisse der Präzipitationsexperimente mit verschiedenen Polyaminen sind in Tabelle 5.1 zusammengefasst. Es fällt auf, dass sich ausschließlich bei Einsatz des Malonatpuffers innerhalb von etwa 20 Minuten Reaktionszeit ein Präzipitat bildet. Aber auch im malonat-gepufferten System führen nicht alle Polyamine zu einem Präzipitat. Lediglich PEI₃₀, Lupasol G20, PPI₂₀, PMPI₁₂ und PMPI₂₀ präzipitieren Silica. Bei dem Präzipitat handelt es sich um ein feines Pulver, welches im weiteren Verlauf der Reaktion auf den Boden des Reaktionsgefäßes sinkt. Auch beim PPI₁₂ ist eine schwache Präzipitatbildung zu beobachten. Allerdings tritt die Trübung der Reaktionslösung erst weit nach einer Stunde auf und ist bei weitem nicht so intensiv, wie in den Fällen der oben genannten Polyamine. Zudem bildet sich bis zum Punkt der Gelierung kein sichtbarer Bodensatz aus.

Aus diesen Beobachtungen lässt sich folgern, dass Polyamine einen Bestandteil des Malonatpuffers benötigen, um Silica ausfällen zu können. Bei der Malonsäure handelt es sich um die einzige zweiprotonige Säure in den hier verwendeten Puffersystemen. Zur Einstellung des pH-Wertes von 5.5 wird eben diese zweite Protonierungsstufe benutzt. Dadurch liegen in der Reaktionslösung jeweils zur Hälfte einfach und zweifach deprotonierte Malonationen vor. Genau diese Art von Anionen, die sowohl in der Lage sind, Wasserstoffbrückenbindungen auszubilden, als auch mehrfach negativ geladen aufzutreten, sind für die Polyamine nötig, um größere Aggregate zu bilden [69,70]. Diese werden dann in Anwesenheit von Kieselsäure zu Silicapartikeln mineralisiert, die zu groß

Tabelle 5.1: Ergebnisse der Präzipitationsexperimente mit Polyaminen. PEI₃₀, Lupasol G20, PPI₂₀, PMPI₁₂ und PMPI₂₀ führen in Verbindung mit dem Malonatpuffer innerhalb von etwa 20 Minuten zu einem Präzipitat. Beim PPI₁₂ bildet sich erst nach deutlich längerer Zeit eine sehr schwache Trübung aus.

Polyamin	Malonatpuffer	Acetatpuffer	Glykolatpuffer
ohne Polyamin	—	—	—
DAE	—	—	—
PEI ₈	—	—	—
PEI ₃₀	Präzipitat	—	—
Lupasol G20	Präzipitat	—	—
DMDAP	—	—	—
PPI ₁₂	Trübung	—	—
PPI ₂₀	Präzipitat	—	—
TMDAP	—	—	—
PMPI ₁₂	Präzipitat	—	—
PMPI ₂₀	Präzipitat	—	—

sind, um in der Lösung zu verbleiben. Es entsteht ein Präzipitat.

Obwohl in jeder der drei untersuchten Klassen von Polyaminen, den PEIs, den PPIs und den PMPIs, aktive Verbindungen zu finden sind, enthält jede von ihnen auch Vertreter, die kein Präzipitat bilden. Aus den erhaltenen Ergebnissen ist klar zu erkennen, dass die längeren Polyamine jeder Klasse aktiv sind und die kürzeren nicht. Es scheint also eine Mindestlänge zu existieren, oberhalb welcher die Polyamine erst in der Lage sind, Silica auszufällen. Diese Grenze liegt bei den PEIs zwischen 8 und 30. Bei den PPIs scheint sie gerade bei etwa 12 zu liegen. Die PMPIs hingegen sind bereits ab einer Kettenlänge unter 12 aktiv. Die Methylierung der Amingruppen führt womöglich zu einer Verbesserung der Aktivität, so dass bereits kürzere Ketten ausreichen, um zu einem Präzipitat zu führen. Tatsächlich erhöht eine Methylierung die Elektronendichte am Stickstoffatom der Amingruppe. Dadurch sollte die Fähigkeit der Gruppe zur Ausbildung von Wasserstoffbrückenbindungen verbessert werden.

Präzipitationsexperimente mit diversen Polyaminen wurden bereits von einigen Arbeitsgruppen durchgeführt. Exemplarisch soll hier nur auf eine Arbeit von PATWARDHAN et al. eingegangen werden, in der eine Vielzahl unterschiedlicher Polymere eingesetzt wurde [71]. Alle Polymere mit Amingruppen führten zu einer Präzipitation von Silica. Bei Einsatz von Polymeren ohne funktionelle Gruppen oder mit Gruppen, die Sauerstoffatome enthielten, konnte lediglich eine Gelierung des Systems nach längerer Reaktionszeit beobachtet werden. Alle untersuchten Polymere wiesen sehr hohe Molekulargewichte auf und waren damit viel größer als die hier eingesetzten Polyamine.

5.1.2 Präzipitationsaktivität von Polymeren mit verschiedenen funktionellen Gruppen

Analog zu den Präzipitationsexperimenten mit den Polyaminen wurden auch die Polymere mit unterschiedlichen funktionellen Gruppen untersucht. Tabelle 5.2 zeigt die daraus gewonnenen Ergebnisse. PHEAA, welches eine Amid- und eine Hydroxylgruppe aufweist, führt in keinem der verwendeten Puffersysteme zu einem Präzipitat. Das Polyamin PDMAEMA bildet ausschließlich im Malonatpuffer nach ca. 20 Minuten einen voluminösen Niederschlag. Dies gilt sowohl für die lange als auch für die kurze Variante des PDMAEMA. Somit verhält sich PDMAEMA ähnlich wie die linearen Polyamine. Dass sich aber ein voluminöser Niederschlag anstatt eines feinen Präzipitates bildet, könnte darauf zurückzuführen sein, dass die PDMAEMA-Aggregate, deren Form die Morphologie des Präzipitates vorgibt, eine andere Gestalt besitzen als die Aggregate, welche von linearen Polyaminen gebildet werden. Die Form der Aggregate wiederum hängt von den strukturellen Eigenschaften der einzelnen Moleküle ab. Bei PDMAEMA befinden sich die Aminfunktionen in den Seitenketten. Im Gegensatz dazu sind diese bei linearen Polyaminen direkt in die Polyaminkette eingebaut. Zudem besitzt PDMAEMA, auch die kurze Variante, ein deutlich höheres Molekulargewicht als die kurzkettigen Polyamine.

Tabelle 5.2: Ergebnisse der Präzipitationsexperimente mit Polymeren. PHEAA ist präzipitationsinaktiv. Die Polyamine PDMAEMA und kPDMAEMA sind in Anwesenheit des Malonatpuffers in der Lage, einen voluminösen Niederschlag zu bilden. Die Polymere mit Amidfunktion bilden feinteilige Präzipitate in allen drei Puffersystemen. Bei den Copolymeren treten Kombinationen der Eigenschaften der eingebauten Funktionalitäten auf. Bei einigen Systemen kann lediglich eine schwache Trübung, aber kein Präzipitat beobachtet werden. Reaktionen mit der Angabe „n. d.“ wurden nicht durchgeführt.

Polymer	Malonatpuffer	Acetatpuffer	Glykolatpuffer
ohne Polymer	—	—	—
PHEAA	—	—	n. d.
PDMAEMA	vol. Nds.	—	n. d.
kPDMAEMA	vol. Nds.	n. d.	n. d.
PDMAA	Präzipitat	Präzipitat	Präzipitat
PVP	Präzipitat	Präzipitat	Präzipitat
PMEAA	Präzipitat	Präzipitat	Präzipitat
PHEAA/PDMAA	Präzipitat	Präzipitat	Trübung
PHEAA/PDMAEMA	vol. Nds.	—	n. d.
PDMAEMA/PDMAA	vol. Nds.	Trübung	n. d.
PHEAA/PDMAEMA/PDMAA	vol. Nds.	—	n. d.

Die Polymere PDMAA, PVP und PMEAA weisen alle Amidfunktionen in jeweils anderer sterischer Umgebung auf. In allen drei Fällen wird ein feinteiliges Pulver erhalten, welches im Laufe der Zeit auf den Gefäßboden sinkt. Es ist bemerkenswert, dass diese Polymere in der Lage sind, in allen drei Puffersystemen ein Präzipitat zu formen, denn das heißt, dass Polymere mit einer Amidfunktion zur Bildung eines Präzipitates keine mehrfach negativ geladenen Anionen benötigen, wie es bei den Polyaminen der Fall ist. Dieser Befund ist überraschend. Womöglich ist nicht die Aminfunktion das entscheidende Merkmal eines aktiven Additivs, sondern das Vorhandensein einer stickstoffhaltigen Gruppe.

Die Dauer bis zur Präzipitatbildung ist bei den Reaktionen mit aktiven Polymeren abhängig vom verwendeten Puffersystem. Im Malonatpuffer dauert es etwa 20 Minuten, im Acetatpuffer sind es um die 45 Minuten. Im glykolat-gepufferten System erfolgt die Bildung des Präzipitates erst nach fast drei Stunden. In allen drei Puffersystemen nimmt die Trübung zu den genannten Zeitpunkten jedoch relativ schnell zu. Bei der eigentlichen Präzipitation scheint es sich also um einen schnellen Vorgang zu handeln, dem ein langsamerer, pH-Wert-abhängiger Prozess vorgelagert ist. Hierbei handelt es sich um die Oligomerisierung der Kieselsäure, deren Geschwindigkeit in starkem Maße vom pH-Wert abhängt. Je niedriger der pH-Wert, desto langsamer die Reaktion. Dies würde bedeuten, dass eine Präzipitation nicht mit den Kieselsäuremonomeren oder sehr kleinen Kieselsäureoligomeren stattfindet, sondern dass größere Kieselsäureoligomere für die Präzipitation durch die Polyamide vorhanden sein müssen.

Bei PMEAA handelt es sich um die methylierte Variante des PHEAA. Die Hydroxylgruppe ist durch eine Methyletherfunktion ersetzt worden. Im Gegensatz zu PHEAA ist PMEAA in allen drei Puffersystemen aktiv und zeigt damit ein Verhalten analog den anderen verwendeten Polymeren mit Amidfunktionen. Die Hydroxylgruppe ist also in der Lage, die Aktivität der Amidgruppe, welche ja auch im PHEAA vorhanden ist, zu inhibieren. Da Polyamide vermutlich über H-Brücken mit Kieselsäure wechselwirken, liegt es nahe, dass diese Eigenschaft von der OH-Gruppe eliminiert wird. In Abbildung 5.1 ist dargestellt, wie die OH-Gruppe des PHEAA die Amidfunktion durch Ausbildung einer intramolekularen H-Brücke für Interaktionen mit der Kieselsäure blockieren könnte. Wasserstoffbrückenbindungen zum Stickstoffatom einer Amidfunktion sind zwar weniger stark ausgeprägt als zu deren Sauerstoffatom, jedoch nicht unmöglich [72].

Bei den Copolymeren sind mehrere Funktionalitäten in einem Polymer vereint. Tatsächlich wird in allen Fällen auch eine Kombination der jeweiligen Präzipitierungseigenschaften beobachtet. PHEAA/PDMAA kann in allen drei Puffersystemen ein Präzipitat bilden. Allerdings ist die Aktivität gegenüber reinem PDMAA herabgesetzt, weshalb im Glykolatpuffer lediglich eine leichte Trübung und kein echtes Präzipitat beobachtet werden kann. Dies erscheint logisch, da die Zahl der aktiven DMAA-Gruppen reduziert ist. Da die OH-Gruppen der HEAA-Anteile lediglich die Amidfunktionen der eigenen jeweiligen Seitenkette blockieren, ist das Copolymer nicht vollständig inaktiv. Trotzdem sind etwa nur die Hälfte der Amidfunktionen des Polymers in der

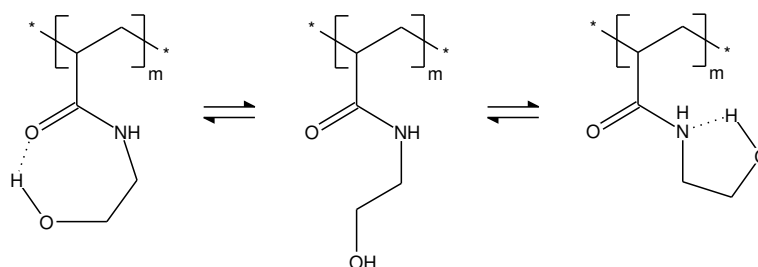


Abbildung 5.1: Mögliche Ursache für die Inhibierung der Präzipitationsaktivität eines Polymers mit Amidfunktionen durch intramolekulare Wasserstoffbrückenbindungen. Eine intermolekulare Wechselwirkung von PHEAA mit Kieselsäuremolekülen ist nicht mehr möglich.

Lage, Wechselwirkungen mit der Kieselsäure einzugehen. Daraus folgt die verringerte Aktivität.

Alle Copolymere, welche DMAEMA-Monomere enthalten, bilden statt eines feinteiligen Präzipitates einen voluminösen Niederschlag. Das Copolymer PDMAEMA/PDMAA erzeugt im Malonatpuffer also ein Präzipitat, welches in seiner Dichte eher dem Präzipitat des PDMAEMA als dem des PDMAA ähnelt. Die Aktivität der Aminfunktion ist demgemäß vermutlich größer als die Aktivität der Amidfunktion. Auch im Acetatpuffer kann bei Einsatz von PDMAEMA/PDMAA noch eine schwache Präzipitationsaktivität beobachtet werden. Diese Eigenschaft ist nun aber den DMAA-Monomereinheiten zuzuschreiben. Die geringe Menge des Präzipitates reichte jedoch nicht aus, um festzustellen, ob ein feines Präzipitat oder wieder ein voluminöser Niederschlag erhalten wurde. Die Bildung eines feinen Präzipitates würde die Deaktivierung der DMAEMA-Einheiten und das Verschwinden der entsprechenden Eigenschaften des Präzipitates anzeigen.

Es existieren bisher nur wenige Studien über den Einfluss von Seitenketten-Polyamiden auf die Kieselsäurekondensation. In den meisten Fällen werden keine reinen Polyamide untersucht, sondern Polyamine, die auch Polyamidfunktionen enthalten. Die Präzipitationsaktivität wird dann allein den Amingruppen zugeschrieben. In einer Studie von KNECHT und WRIGHT wurde ein Polyamid-Polyamin-Dendrimer eingesetzt, welches in der Lage war, ein Präzipitat zu bilden [73]. Am ehesten vergleichbar sind die in solchen Studien untersuchten Verbindungen mit dem PDMAEMA/PDMAA-Copolymer. Dieses verhält sich in Anwesenheit des Malonatpuffers ebenfalls wie das reine Polyamin PDMAEMA.

5.1.3 Einfluss der Polyaminkonzentration auf die Präzipitationsaktivität

Um den Einfluss der Polyaminkonzentration untersuchen zu können, wurden auch Präzipitationsexperimente mit zwei verschiedenen Polyaminen und jeweils unterschiedlichen Polyaminkonzentrationen durchgeführt. Sowohl für das lineare Polyamin PMPI₂₀ als auch für das verzweigte Polyamin Lupasol G20 werden die erhaltenen Präzipitatenmengen gegen die Konzentration an eingesetztem Polyamin aufgetragen. Diese Graphen sind in Abbildung 5.2 dargestellt. Im Falle des

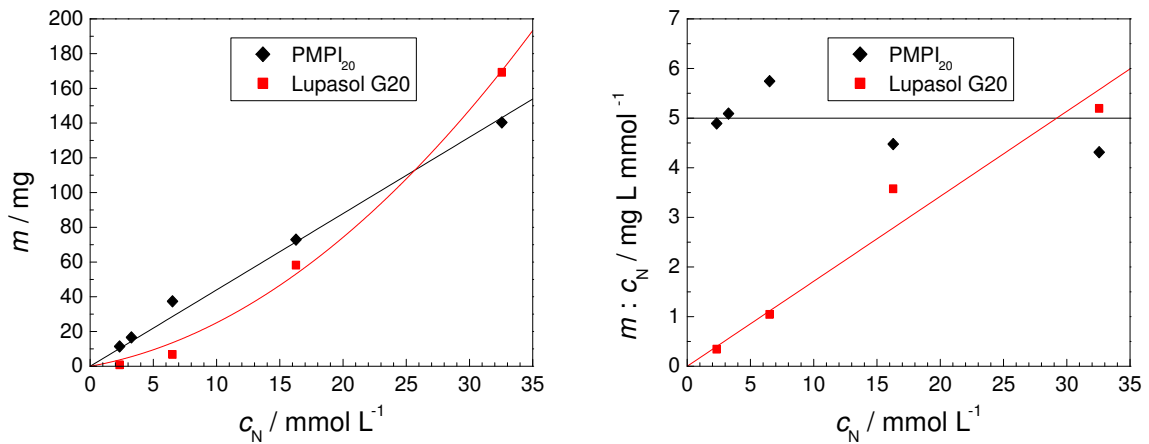


Abbildung 5.2: Präzipitaten in Abhängigkeit von der Polyaminkonzentration. Links: Je höher die Polyaminkonzentration, desto mehr Präzipitat wird gebildet. Die Linien wurden durch lineare Regression erhalten und zeigen einen linearen Zusammenhang für PMPI₂₀ und einen quadratischen für Lupasol G20 an. Rechts: Der Quotient aus Präzipitatmenge und Polyaminkonzentration ist ein Maß für die „Präzipitationseffektivität“ des Polyamins. Im Falle des PMPI₂₀ ist diese unabhängig von der Konzentration. Lupasol G20 hingegen wird mit steigender Konzentration immer effektiver im Ausfällen von Silica. Die Linien beschreiben hier lediglich den beobachteten Trend.

PMPI₂₀ ist ein linearer Zusammenhang zwischen der Menge an Polyamin und der Menge an erhaltenem Präzipitat festzustellen. Je mehr Polyamin dem System zur Verfügung steht, desto mehr der vorhandenen Kieselsäure wird als Silica ausgefällt.

Auch Lupasol G20 fällt bei höherer Konzentration mehr Silica aus, jedoch scheint hier der Zusammenhang zwischen Polyaminkonzentration und Silicamenge nicht linear zu sein. Mit steigender Lupasol G20-Konzentration nimmt die Menge an Präzipitat immer stärker zu, so dass eher ein quadratischer Zusammenhang beobachtet wird. Ein solcher Zusammenhang wird bestätigt, wenn der Quotient „Masse an gefälltem Silica / Polyaminkonzentration“ gegen die Polyaminkonzentration aufgetragen wird (siehe Abbildung 5.2). Bei PMPI₂₀ ist dieser Quotient unabhängig von der Konzentration. Lupasol G20 hingegen wird mit steigender Konzentration immer effektiver beim Ausfällen der Kieselsäure.

Die Unterschiede im Präzipitationsverhalten zwischen PMPI₂₀ und Lupasol G20 müssen auf die Unterschiede in der Struktur der Polyamine zurückzuführen sein. In welcher Weise die Interaktion von Polyamin und Kieselsäure dadurch beeinflusst wird, kann jedoch nicht ohne weiteres erklärt werden.

In der Literatur gibt es bereits mehrere Beispiele für das lineare Ansteigen der Präzipitatmenge bei erhöhter Polyaminkonzentration. KRÖGER et al. fanden bei Einsatz von Silaffinen eine lineare Abhängigkeit der gebildeten Silicamenge von der Masse des eingesetzten Silaffins [6, 32]. Diese

Silaffine besitzen als Seitenketten kurzkettige, lineare Polyamine als aktive Strukturelemente, denen die hier verwendeten Polyamine nachempfunden sind.

KNECHT und WRIGHT benutzten unter anderem auch ein PPI-Dendrimer für ihre Präzipitationsexperimente [73]. Ein solches Dendrimer besitzt eine dem Lupasol G20 sehr ähnliche Struktur. Tatsächlich wurde kein linearer, sondern ein S-förmiger Zusammenhang zwischen Silicamenge und Polyaminkonzentration gefunden. Somit stimmt die Kurvenform bei niedrigeren Konzentrationen mit dem hier gefundenen Ergebnis überein. Das in Literatur [73] gefundene Plateau bei höheren Polyaminkonzentrationen wurde mit dem Erreichen der vollständigen Fällung der eingesetzten Kieselsäure begründet. Somit war eine weitere Steigerung der Präzipitatmenge nicht mehr möglich, und es kam zu einer Abflachung der Kurve.

5.1.4 Einfluss der Phosphatkonzentration auf die Präzipitationsaktivität

Im folgenden Abschnitt wird der Einfluss der Phosphatkonzentration auf die Präzipitationsaktivität von PMPI_{20} diskutiert. In Abbildung 5.3 sind die erhaltenen Präzipitatmengen in Abhängigkeit von der eingesetzten Phosphatkonzentration aufgetragen. Trotz einer gewissen Streuung der bestimmten Massen wird die Menge an gefälltem Silica offenbar nicht durch die Phosphatkonzentration beeinflusst. Da jedoch die Polyaminkonzentration einen deutlichen Einfluss auf die Menge des Präzipitates hat, kann daraus gefolgert werden, dass die Wechselwirkungen zwischen Amin und Kieselsäure entscheidend für die Präzipitation sind. Das Phosphat hingegen ist ausschließlich zur Ausbildung der Polyamin-Aggregate nötig. Eine direkte Wechselwirkung zwischen Phosphat und Kieselsäure scheint es somit nicht zu geben.

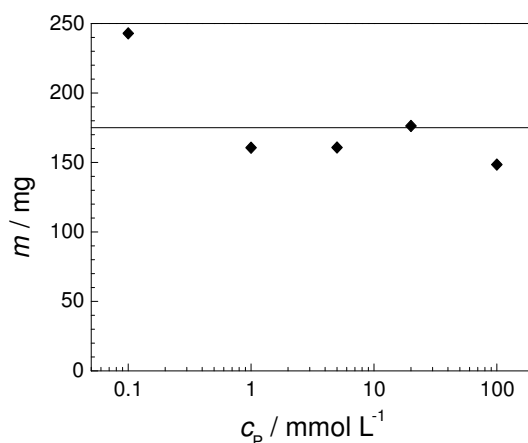


Abbildung 5.3: Präzipitatmengen in Abhängigkeit von der Phosphatkonzentration. Es ist keine Abhängigkeit der Menge an gefälltem Silica von der eingesetzten Phosphatkonzentration nachzuweisen. Bei dem verwendeten Polyamin handelt es sich um PMPI_{20} . Die schwarze Linie markiert den Durchschnitt der gefundenen Massen.

Im Gegensatz zu diesem Ergebnis fanden BRUNNER et al. eine Steigerung der Präzipitatzmenge bei höherer Phosphatkonzentration [74]. An Stelle eines kurzkettigen, linearen Polyamins wurde jedoch Polyallylamin verwendet. Zudem ist in der angesprochenen Arbeit die Streuung bei der Bestimmung der Massen an gefälltem Silica, welche nach der Molybdat-Methode durchgeführt wurde, sehr groß.

5.2 Kinetik der Kondensationsreaktion

5.2.1 Kinetik der Kondensationsreaktion in Gegenwart verschiedener Polyamine

Im folgenden Abschnitt wird die Kinetik der Kondensationsreaktion durch Beobachtung mit der Molybdat-Methode untersucht. Abbildung 5.4 zeigt den Verlauf der Konzentration der molybdat-reaktiven Kieselsäure (MRK) in Abhängigkeit von der Reaktionszeit für die Reaktionen unter Einfluss von Polyaminen im malonat-gepufferten System ($\text{pH}=5.5$). Zunächst sollen die Reaktionen, welche in Anwesenheit der PEIs stattfinden, beschrieben werden. Alle Reaktionen zeigen die gleiche Dauer der initial phase, bei der sich die Konzentration der gemessenen Kieselsäure apparent nicht verändert. Sie beträgt für alle Reaktionen etwa 14 Minuten. Bei der Reaktion ohne Einsatz von Polyamin nimmt die Kieselsäurekonzentration nach der initial phase etwas langsamer ab, als sie es im Fall der Reaktionen mit Polyamin tut. Zwischen den Reaktionen mit unterschiedlichen Aminen gibt es jedoch ebenfalls geringfügige Unterschiede in der Abnahme der Kieselsäurekonzentration. Die Reaktion mit dem kleinen Aminmolekül Diaminoethan läuft am schnellsten ab. Dennoch ist es voreilig, von einer katalytischen Wirkung der Polyamine auf die Kondensationsreaktion zu sprechen. Die Abweichungen zwischen den Reaktionen mit unterschiedlichen Aminen liegen nur knapp oberhalb der Messungenauigkeit der Molybdat-Methode. Zudem ist kein signifikanter Unterschied zwischen den aktiven, also Silica präzipitierenden Polyaminen PEI_{30} und Lupasol G20, und den fällungsinaktiven Aminen feststellbar. Für die Unterschiede in der Reaktionsgeschwindigkeit ist daher ein anderer Grund anzuführen. Bekanntermaßen ist die Geschwindigkeit der Kieselsäurekondensation sehr stark vom vorherrschenden pH-Wert abhängig. Tatsächlich wird das Puffersystem durch die basischen Polyamine geringfügig zu einem höheren pH-Wert ausgelenkt. Zwischen den unterschiedlichen Reaktionen ist eine Varianz des pH-Wertes von etwa 0.1 pH-Einheiten nachweisbar. Im Fall des Diaminoethans beträgt die Auslenkung des Puffers aufgrund der großen Basizität des Amins sogar 0.2 Einheiten. Somit verläuft die Reaktion mit dem höchsten pH-Wert auch am schnellsten. Es ist also kein Einfluss der Struktur der eingesetzten Amine auf die Kondensationsgeschwindigkeit nachzuweisen. Sowohl extrem kurzkettige als auch länger-kettige Amine, ob sie nun linear oder verzweigt sind, bewirken keine Änderung der Geschwindigkeit der Abnahme der Kieselsäurekonzentration. Lediglich der pH-Effekt kann nachgewiesen werden. Sollte es dennoch einen katalytischen Effekt der Polyamine auf die Oligo-

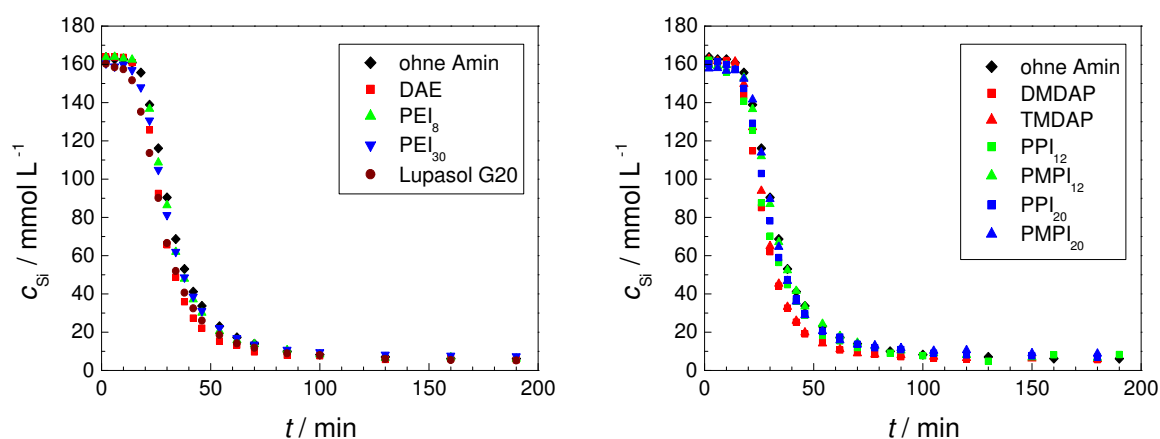


Abbildung 5.4: Kinetische Kurven für die Kieselsäurekondensation in Gegenwart von Polyaminen im Malonatpuffer (pH=5.5). Gezeigt ist der Verlauf der Konzentration molybdatreaktiver Kieselsäure mit der Reaktionszeit. Links: Polyethylenimine; rechts: Polypropylenimine.

merisierung der Kieselsäure geben, so ist dieser Effekt so schwach, dass er leicht von kleinsten Schwankungen im pH-Wert überdeckt wird.

In vorangegangenen Studien wurde in ungepufferten Systemen gearbeitet [75–77]. Dabei ergab sich, dass die Geschwindigkeit der Kondensationsreaktion, wie sie mit der Molybdat-Methode beobachtet wird, von der Basizität der eingesetzten Amine abhängt. In Reaktionssystemen mit höheren pH-Werten lief die Kondensation deutlich schneller ab. Somit konnte kein direkter Zusammenhang zwischen den strukturellen Eigenschaften der Polyamine und der Beschleunigung der Reaktion gefunden werden.

Neben den kinetischen Kurven für die Reaktionen in Gegenwart von PEIs sind in Abbildung 5.4 auch entsprechende Kurven für die methylierten und die unmethylierten Polypropylenimine zu finden. Es ergibt sich ein ähnliches Bild wie im Fall der PEIs. Die Abweichungen in der Reaktionsgeschwindigkeit zwischen den Reaktionen mit längeren Polyaminen sind nicht aussagekräftig. Zudem gibt es auch hier kaum eine Abweichung zur Reaktion ohne Polyamin. Lediglich die Reaktionen mit den kurzkettigen Aminen DMDAP und TMDAP laufen etwas schneller ab, wobei die Auslenkung des Puffers wiederum um 0.1 pH-Einheiten stärker ist als im Fall der länger-kettigen Polyamine. Es existiert also kein Zusammenhang zwischen der Präzipitationsaktivität der Amine und der Reaktionsgeschwindigkeit, wie sie mit der Molybdat-Methode beobachtet wird.

Durch den Wechsel des Puffersystems zum Acetatpuffer (pH=4.7) gibt es keinen Unterschied mehr zwischen präzipitierenden und nicht-präzipitierenden Aminen, da in Abwesenheit von mehrfach negativ geladenen Anionen keine Präzipitation stattfindet. Da jedoch schon bei Verwendung des Malonatpuffers keine signifikanten Unterschiede zwischen den Aminen festgestellt werden konnten, sollte auch hier die Kondensationsgeschwindigkeit vom eingesetzten Amin unabhängig

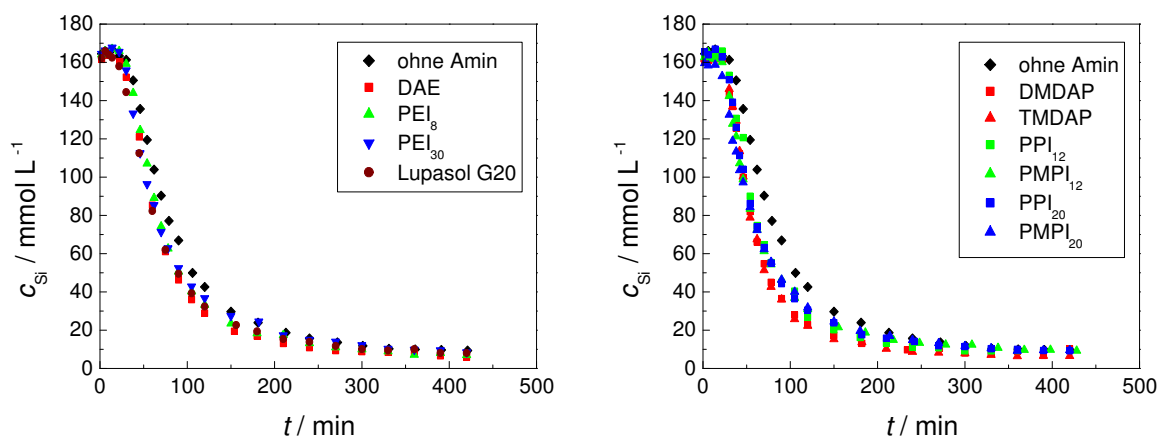


Abbildung 5.5: Kinetische Kurven für die Kieselsäurekondensation in Gegenwart von Polyaminen im Acetatpuffer (pH=4.7). Gezeigt ist der Verlauf der Konzentration molybdatreaktiver Kieselsäure mit der Reaktionszeit. Links: Polyethylenimine; rechts: Polypropylenimine.

sein. Allgemein gilt, dass durch den geringeren pH-Wert alle Reaktionen langsamer ablaufen. So dauert die initial phase im acetat-gepufferten System nun stets etwa 22 Minuten an. Die Abbildung 5.5 zeigt die Ergebnisse für alle eingesetzten Amine. Die Unterschiede in den Reaktionsgeschwindigkeiten sind im acetat-gepufferten System doch etwas größer als im malonat-gepufferten System. Besonders im Fall der Polypropylenimine fällt auf, dass sich drei „Gruppen“ ausbilden. Zunächst ist da die Reaktion ohne Polyamin, welche am langsamsten abläuft. In der zweiten Gruppe befinden sich die länger-kettigen Polyamine. Bei Einsatz der kurz-kettigen Amine läuft die Reaktion am schnellsten ab. Die Auslenkung des Puffers ist jedoch auch im Falle des Acetatpuffers nicht größer als 0.1 pH-Einheiten für die längeren Polyamine und 0.2 Einheiten für die kurzen Amine. Wiederum gilt, dass die Reaktion mit dem höheren pH-Wert schneller abläuft und der Einfluss der Polyamine auf ihre unterschiedliche Basizität zurückzuführen ist.

Bei Einsatz des Glykolatpuffers (pH=3.7) ist die Abweichung der Kurven voneinander noch stärker ausgeprägt (siehe Abbildung 5.6). In diesem Fall können die Unterschiede jedoch nicht ausschließlich auf den Einfluss kleiner Auslenkungen des pH-Wertes durch den Zusatz von Polyaminen zurückgeführt werden. Zwar ist auch im glykolat-gepufferten System die Reaktion ohne Polyamin die langsamste, jedoch führen die stark basischen, kurz-kettigen Amine nicht länger zur schnellsten Kondensationsgeschwindigkeit. Stattdessen laufen die Reaktionen unter Einfluss von PEI_{30} und Lupasol G20 sowie der methylierten Polypropylenimine PMPI_{12} und PMPI_{20} am schnellsten ab. Dies sind Polyamine, welche im malonat-gepufferten System Präzipitationsaktivität zeigen. Die Kurve der Reaktion in Gegenwart von PPI_{20} , welches im Malonatpuffer ebenfalls Präzipitationsaktivität besitzt, zeigt hingegen eine geringere Reaktionsgeschwindigkeit an als die Kurven, die durch Einsatz der beiden Amine DMDAP und TMDAP erhalten werden. Somit ist

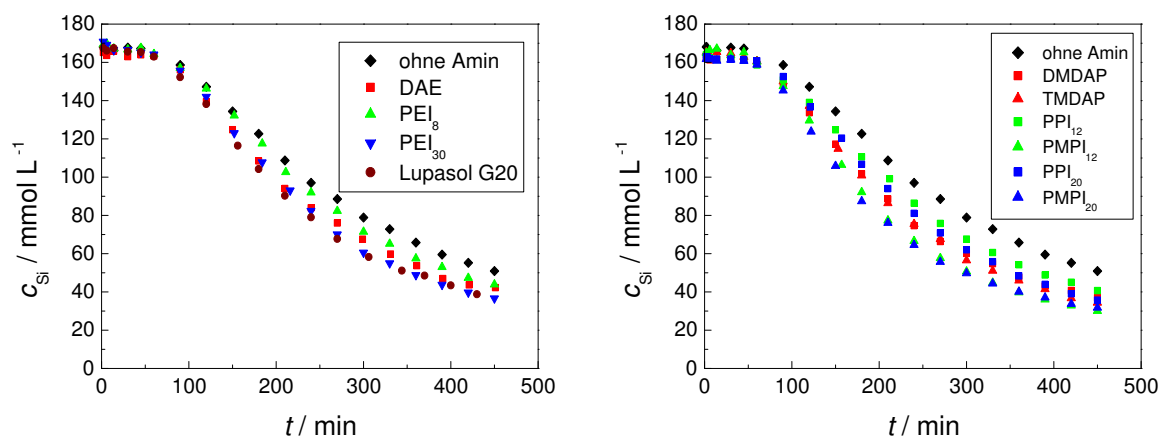


Abbildung 5.6: Kinetische Kurven für die Kieselsäurekondensation in Gegenwart von Polyaminen im Glykolatpuffer (pH=3.7). Gezeigt ist der Verlauf der Konzentration molybdatreaktiver Kieselsäure mit der Reaktionszeit. Links: Polyethylenimine; rechts: Polypropylenimine.

nicht eindeutig nachgewiesen, dass Polyamine mit potentieller Präzipitationsaktivität im glykolat-gepufferten System zu einer Beschleunigung der Reaktion führen. Es ist zudem nicht schlüssig zu begründen, warum ein direkter Einfluss der Polyamine auf die Kondensationsreaktion ausgerechnet bei Einsatz des Glykolatpuffers zu beobachten sein soll, da hier bei keiner Reaktion eine Präzipitation stattfindet. Es ist weiterhin ungeklärt, warum die unterschiedlichen Verläufe der kinetischen Kurven gerade im glykolat-gepufferten System stärker ausgeprägt zu sein scheinen. Trotz ansonsten identischer Reaktionsbedingungen wird bei dem Wechsel der Puffersysteme ein Trend zu größeren Variationen bei niedriger werdendem pH-Wert beobachtet.

Um das Phänomen der unterschiedlich starken Variationen der kinetischen Kurven bei Einsatz der verschiedenen Puffersysteme trotz jeweils gleicher Pufferauslenkung zu erklären, müssen weitergehende Analysen der betreffenden Reaktionsgeschwindigkeiten vorgenommen werden. Nach COUDURIER et al. ist die Geschwindigkeitskonstante der ersten Schritte der Kondensationsreaktion im pH-Bereich zwischen 3 und 7 linear abhängig vom pH-Wert [50]. Das bedeutet, dass bei jedem beliebigen pH-Wert in diesem Bereich die gleiche Änderung im pH-Wert die gleiche Änderung der Geschwindigkeitskonstanten nach sich zieht. Abbildung 5.7 zeigt die durch eigene Messungen erhaltenen kinetischen Kurven für Reaktionen bei unterschiedlichen pH-Werten und die zugehörige Entwicklung der Geschwindigkeitskonstanten in Abhängigkeit vom vorherrschenden pH-Wert. Der Unterschied der kinetischen Kurven zwischen einem pH-Wert von 3.7 und 4.7 erscheint viel größer als zwischen einem pH-Wert von 4.7 und 5.5. Dabei sind die Unterschiede im pH-Wert mit 1.0 und 0.8 relativ ähnlich. Eine Auftragung der Messwerte für eine Reaktion zweiter Ordnung ergibt im mittleren Teil der Reaktionen eine sehr geringe Fehlerabweichung von einer idealen Geraden, weshalb für diesen Reaktionsteil eine Ordnung von 2 angenommen werden kann.

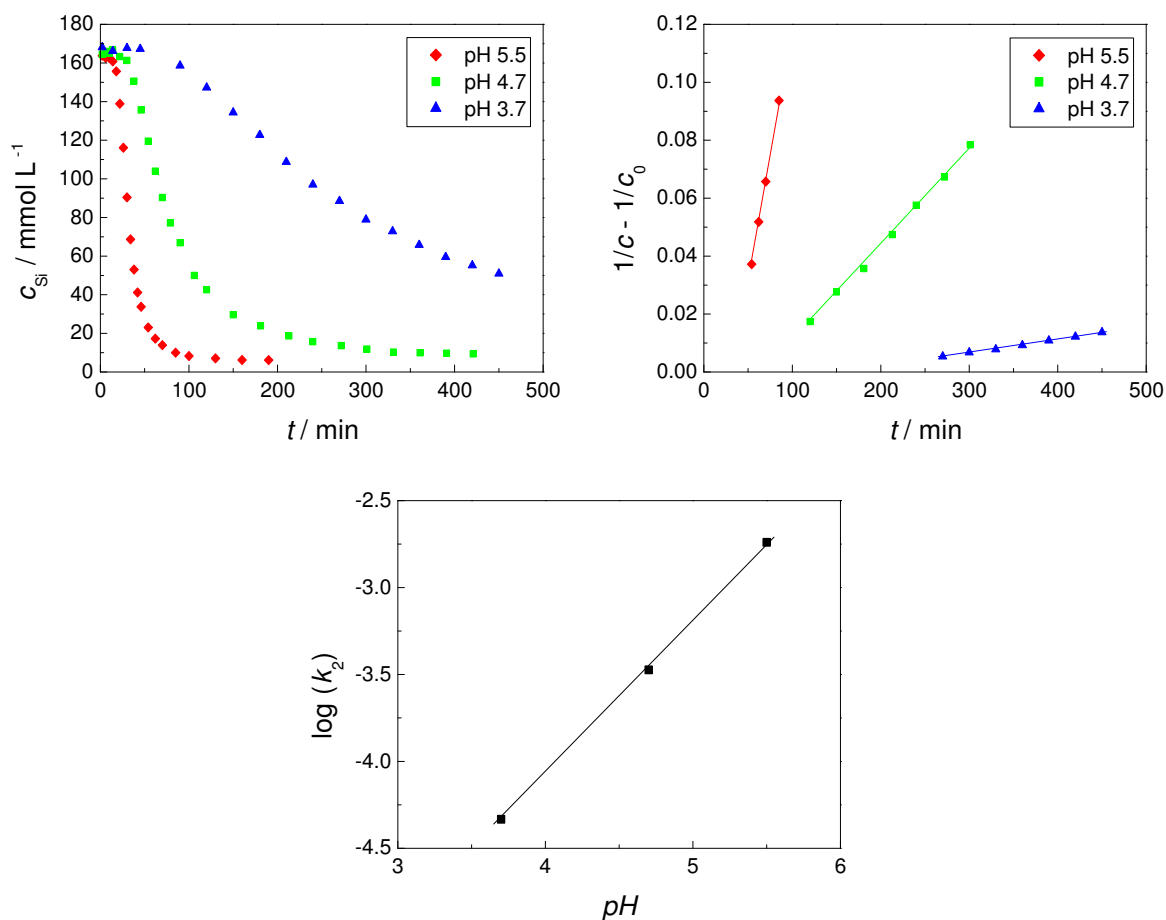


Abbildung 5.7: Kinetische Analyse der Kieselsäurekondensation in Abwesenheit von Additiven. Vergleich der kinetischen Kurven bei unterschiedlichem pH-Wert (oben links). Durch entsprechende Auftragung und lineare Regression wird für den Mittelteil jeder Reaktion die Geschwindigkeitskonstante zweiter Ordnung k_2 bestimmt (rechts oben). k_2 weist einen exponentiellen Zusammenhang zum pH-Wert auf, weshalb der Logarithmus von k_2 linear gegen den pH-Wert skaliert (unten).

Von HARRISON und LOTON wurde die Kondensationsreaktion, wie sie mit der Molybdat-Methode beobachtet wird, in vier Abschnitte unterteilt [78]. Die Reaktion beginnt mit der initial phase, in der die Dimerisierung der Kieselsäure stattfindet. An diese schließt sich eine Phase mit einer Reaktionskinetik dritter Ordnung an, in der Monomere und Dimere miteinander reagieren. Es folgen eine Phase mit reversibler erster Ordnung, in der sich Monomere mit polymerer Kieselsäure verbinden oder von ihr abgespalten werden und eine letzte Phase, in der OSTWALD-Reifung stattfindet und keine Veränderung der gemessenen Kieselsäurekonzentration beobachtet werden kann. Die hier beobachtete Reaktionskinetik zweiter Ordnung kann durch eine Überlappung von zwei der eben beschriebenen Phasen mit einer Kinetik dritter beziehungsweise reversibler erster Ordnung hervorgerufen werden, sollten diese zu den hier betrachteten Zeitspannen ineinander übergehen.

Tabelle 5.3: Geschwindigkeitskonstanten k_2 für die Kieselsäurekondensation in Gegenwart von Polyaminen. Die Geschwindigkeitskonstanten werden durch kinetische Auftragung für eine Reaktion zweiter Ordnung erhalten. Der Zeitraum, in dem diese Reaktionsordnung gefunden wird, liegt bei Einsatz des Malonatpuffers zwischen 54 und 90 Minuten, bei Einsatz des Acetatpuffers zwischen 120 und 300 Minuten und bei Einsatz des Glykolatpuffers zwischen 270 und 450 Minuten. Auch der dekadische Logarithmus der Geschwindigkeitskonstanten ist jeweils angegeben.

Polyamin	Malonatpuffer		Acetatpuffer		Glykolatpuffer	
	k_2	$\log(k_2)$	k_2	$\log(k_2)$	k_2	$\log(k_2)$
ohne Polyamin	$1.82 \cdot 10^{-3}$	-2.74	$3.36 \cdot 10^{-4}$	-3.47	$4.64 \cdot 10^{-5}$	-4.33
DAE	$2.04 \cdot 10^{-3}$	-2.69	$4.60 \cdot 10^{-4}$	-3.34	$6.18 \cdot 10^{-5}$	-4.21
PEI ₈	$1.45 \cdot 10^{-3}$	-2.84	$3.91 \cdot 10^{-4}$	-3.41	$5.92 \cdot 10^{-5}$	-4.23
PEI ₃₀	$1.52 \cdot 10^{-3}$	-2.82	$3.10 \cdot 10^{-4}$	-3.51	$7.26 \cdot 10^{-5}$	-4.14
Lupasol G20	$1.84 \cdot 10^{-3}$	-2.74	$3.71 \cdot 10^{-4}$	-3.43	$6.64 \cdot 10^{-5}$	-4.18
DMDAP	$1.87 \cdot 10^{-3}$	-2.73	$3.94 \cdot 10^{-4}$	-3.40	$6.77 \cdot 10^{-5}$	-4.17
PPI ₁₂	$1.88 \cdot 10^{-3}$	-2.73	$3.92 \cdot 10^{-4}$	-3.41	$6.29 \cdot 10^{-5}$	-4.20
PPI ₂₀	$1.25 \cdot 10^{-3}$	-2.90	$3.14 \cdot 10^{-4}$	-3.50	$7.80 \cdot 10^{-5}$	-4.11
TMDAP	$1.54 \cdot 10^{-3}$	-2.81	$4.77 \cdot 10^{-4}$	-3.32	$7.93 \cdot 10^{-5}$	-4.10
PMPI ₁₂	$1.51 \cdot 10^{-3}$	-2.82	$2.70 \cdot 10^{-4}$	-3.57	$8.87 \cdot 10^{-5}$	-4.05
PMPI ₂₀	$0.97 \cdot 10^{-3}$	-3.01	$2.95 \cdot 10^{-4}$	-3.53	$7.64 \cdot 10^{-5}$	-4.12

Aus der Steigung der Geraden der kinetischen Auftragungen in Abbildung 5.7 kann direkt die Geschwindigkeitskonstante k_2 erhalten werden. Es ist festzustellen, dass die Geschwindigkeitskonstante nicht linear vom pH-Wert abhängt. Stattdessen existiert eine exponentielle Beziehung. Daher besteht eine lineare Abhängigkeit zwischen dem pH-Wert und dem Logarithmus der Geschwindigkeitskonstanten. Analog zu den Reaktionen ohne Additiv können für alle Reaktionen mit Polyaminen die Geschwindigkeitskonstanten bestimmt werden. Sowohl die Konstanten selbst als auch der jeweils entsprechende dekadische Logarithmus sind in Tabelle 5.3 wiedergegeben. Die Differenz aus dem jeweils höchsten und dem jeweils niedrigsten gefundenen Wert für den Logarithmus der Geschwindigkeitskonstanten nimmt für alle Puffersysteme in etwa den gleichen Wert an. Auch die Pufferauslenkungen sind in allen drei Systemen identisch. Damit ist bewiesen, dass die gleiche Änderung im pH-Wert bei den drei Puffersystemen auch zu identischen Differenzen der Logarithmen der Geschwindigkeitskonstanten zweiter Ordnung führt. Der gefundene lineare Zusammenhang zwischen den beiden Größen wird also bestätigt.

Wenn die maximale Differenz der Logarithmen von k_2 für jedes der drei Puffersysteme konstant ist, so bedeutet dies, dass die entsprechenden Quotienten der Geschwindigkeitskonstanten

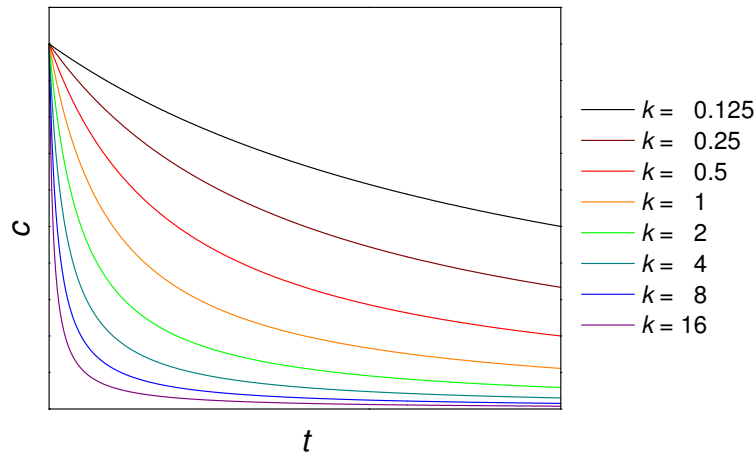


Abbildung 5.8: Auftragungen zur Verdeutlichung der größer werdenden Variationen der kinetischen Kurven bei kleineren Geschwindigkeitskonstanten. Durch jeweilige Halbierung der Konstanten k aus Gleichung 5.1 werden die Abstände zwischen den resultierenden Funktionsgraphen immer größer. Die Achsenabschnitte der einzelnen Graphen wurden zur besseren Übersicht angeglichen.

ebenfalls konstant sind. Die Geschwindigkeitskonstante ändert sich also stets um den gleichen Faktor. In Abbildung 5.8 ist dargestellt, wie es bei kleineren Werten von k_2 , also bei langsameren Reaktionen, zu größeren Abständen zwischen den einzelnen kinetischen Kurven kommt. Bei einer Reaktion zweiter Ordnung ist die Konzentration c umgekehrt proportional zur Zeit t (siehe Gleichung 5.1).

$$c = \frac{1}{k} \cdot \frac{1}{t} \quad (5.1)$$

Durch jeweilige Verringerung der Konstanten k um den Faktor $1/2$ wird der Verlauf der erhaltenen Kurven immer flacher. Gleichzeitig ergeben sich immer größere Abstände zwischen den einzelnen Funktionsgraphen. Aus diesem Grund werden auch die Variationen der kinetischen Kurven bei langsameren Reaktionen größer, obwohl sich die Geschwindigkeitskonstante stets um den selben Faktor verändert.

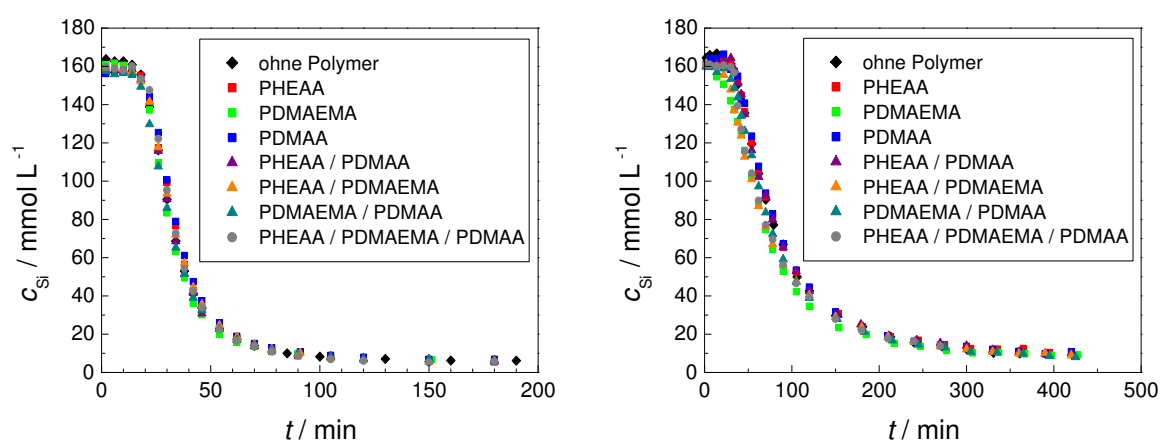
Der Unterschied in den Ergebnissen der kinetischen Analyse von COUDURIER et al. [50] und den Ergebnissen dieser Studie ist dadurch zu erklären, dass die Geschwindigkeitskonstanten zu verschiedenen Zeitpunkten der Reaktion gemessen wurden. COUDURIER et al. [50] bestimmten die Reaktionsrate für den Umsatz von monomerer Kieselsäure zu Beginn der Reaktion. Hier wurde jedoch die Geschwindigkeitskonstante in der Mitte der Reaktion bestimmt, wo die Unterschiede im Verlauf der kinetischen Kurven auftreten. Daher sind die beiden Ergebnisse nicht direkt miteinander vergleichbar. Allerdings ist nur das Ergebnis der hier durchgeführten Untersuchung relevant, da es explizit für den beobachteten Reaktionszeitraum gilt.

Auch von anderen Gruppen, darunter PERRY et al. [79,80] sowie DELAK et al. [81], ist der Einfluss von linearen Polyaminen auf die Geschwindigkeit der Kondensationsreaktion untersucht worden. Dabei wurde von PERRY die Länge des Spacers zwischen den beiden Amingruppen eines Diamins und sowohl von PERRY als auch von DELAK die Zahl der Amingruppen in der Polyaminkette variiert. Keines der eingesetzten Polyamine wies mehr als sechs Amingruppen auf. Als Ergebnis wurde eine Beschleunigung der Reaktion mit zunehmender Spacerlänge beziehungsweise mit zunehmender Anzahl von Amingruppen festgestellt. MIZUTANI et al. fanden bei kinetischen Untersuchungen mit kurzkettigen PEIs eine Beschleunigung der Kondensationsreaktion bei Einsatz der Additive [82]. Obwohl in allen diesen Studien in gepufferten Systemen gearbeitet wurde, ist nicht auszuschließen, dass bei den Untersuchungen pH-Effekte beobachtet wurden, zumal die pH-Werte der verschiedenen Reaktionslösungen nicht angegeben waren.

5.2.2 Kinetik der Kondensationsreaktion in Gegenwart von Polymeren mit verschiedenen funktionellen Gruppen

Die Untersuchungen der Polymere mit verschiedenen funktionellen Gruppen brachten ähnliche Ergebnisse hervor wie die Messungen an Reaktionen unter Einfluss der Polyamine. Die Abbildung 5.9 zeigt die entsprechenden Graphen.

Bei Verwendung des Malonatpuffers variiert die Reaktionsgeschwindigkeit in Abhängigkeit vom Einsatz verschiedener Polymere nur minimal. Die Dauer der initial phase liegt erneut bei 14 Minuten. Diese Größe ist also lediglich vom pH-Wert der Lösung abhängig. Ein Vergleich der Kurven der Homopolymere zeigt, dass die Kieselsäurekonzentration in Anwesenheit von PDMAEMA nur geringfügig schneller sinkt als bei den anderen Polymeren. PDMAEMA ist das



Abbildungung 5.9: Kinetische Kurven für die Kieselsäurekondensation in Gegenwart von Polymeren. Gezeigt ist der Verlauf der Konzentration molybdatreaktiver Kieselsäure mit der Reaktionszeit. Links: malonat-gepuffertes System (pH=5.5); rechts: acetat-gepuffertes System (pH=4.7).

einziges Polymer mit protonierbaren Gruppen und wirkt als einziges basisch. Aus Abbildung 5.9 ist auch zu erkennen, dass sich die Copolymere analog verhalten. Nur Copolymere mit basischen DMAEMA-Gruppen, besonders das PDMAEMA/PDMAA, sind in der Lage, die Reaktion leicht zu beschleunigen. Dieser Effekt ist jedoch nur sehr schwach ausgeprägt und weniger deutlich als bei den linearen Polyaminen im Malonatpuffer. Wie dort sind alle diese Variationen also letztlich auf kleine Auslenkungen des pH-Wertes zurückzuführen.

Das acetat-gepufferte System verhält sich unter Einfluss der Polymere ähnlich wie im Fall der Reaktionen im Malonatpuffer. Die Unterschiede zwischen den kinetischen Kurven sind nun jedoch etwas größer. Auch hier führen ausschließlich PDMAEMA und die DMAEMA enthaltenden Copolymere zu einer leichten Beschleunigung der Reaktion. Im Gegensatz zu den Beobachtungen im malonat-gepufferten System sind die Unterschiede in den Kurven nun besser zu sehen. Da nur Polymere mit basischen DMAEMA-Gruppen zu einer Beschleunigung führen, nicht jedoch die im Acetatpuffer ebenfalls präzipitationsaktiven Polyamide, sind die beobachteten Variationen in den Kurvenverläufen ausschließlich auf die unterschiedliche Basizität der Polymere zurückzuführen.

Im Gegensatz zu kurzkettigen, linearen Polyaminen wurden aminfunktionalisierte Polymere mit größerer Molmasse schon mehrfach in Hinblick auf ihren Einfluss auf die Kondensationsgeschwindigkeit untersucht. MIZUTANI et al. konnten eine Beschleunigung der Kieselsäurekondensation bei Einsatz von Polyallylamin feststellen [82]. CORADIN et al. fanden in ihrer Studie mit unterschiedlichen Polypeptiden eine Änderung der Reaktionskinetik in Abhängigkeit von dem eingesetzten Peptid [83]. Die Reaktionen in Gegenwart von Poly-Lysin oder Poly-Arginin verliefen deutlich schneller als die Reaktionen in Gegenwart von Poly-Serin oder Poly-Prolin. Nur die ersten beiden Peptide weisen primäre Amingruppen auf. Somit ist nicht auszuschließen, dass lediglich ein pH-Effekt aufgrund der unterschiedlichen Basizitäten der eingesetzten Additive beobachtet wurde. In der selben Studie wurde der Einfluss von Poly-Lysin mit unterschiedlichen Kettenlängen untersucht. Es konnte eine Zunahme der Reaktionsgeschwindigkeit mit wachsender Kettenlänge des Peptids beobachtet werden. Dabei wurden Peptide mit Kettenlängen von einigen wenigen Einheiten bis zu eintausend Lysin-Einheiten eingesetzt. PERRY et al. verwendeten die Aminosäure Lysin, Lysin-Oligomere mit einer Kettenlänge von zwei bis fünf sowie Poly-Lysin als Additive für die Kondensationsreaktion und fanden eine Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit von der Kettenlänge [84]. Eine Auftragung der Geschwindigkeitskonstanten dritter Ordnung gegen die Kettenlänge ergab, dass die Reaktionen in Gegenwart von Oligomeren mit längerer Kette schneller abliefen. Beim Schritt zum Poly-Lysin ergab sich jedoch ein Absinken der Reaktionsgeschwindigkeit. In keiner der drei Studien wurden eventuelle Variationen des pH-Wertes der verschiedenen Polymerlösungen angegeben. Lediglich das verwendete Puffersystem wurde genannt. Daher kann die Ursache der beschleunigenden Wirkung der Additive nicht mit Sicherheit bestimmt und somit auch nicht sicher auf die strukturellen Merkmale der Additive oder deren Basizität zurückgeführt werden.

5.2.3 Einfluss der Polyaminkonzentration auf die Kinetik der Kondensationsreaktion

Der Einfluss unterschiedlicher Polyaminkonzentrationen auf die Geschwindigkeit der Kondensationsreaktion wird ebenfalls mit der Molybdat-Methode untersucht. Sowohl für das lineare PMPI₂₀ als auch für das verzweigte Lupasol G20 werden die Konzentration des Amins von der Standardkonzentration ($c_N = 2.3 \text{ mM}$) bis zu einem Vierzehnfachen dieser Konzentration erhöht (Abbildung 5.10). Eine Änderung der Reaktionsgeschwindigkeit in Abhängigkeit von der Polyaminkonzentration ist in beiden Fällen nicht zu beobachten. Tatsächlich liegen auch die einzelnen Kurven der verschiedenen Amine Lupasol G20 und PMPI₂₀ gut übereinander.

Diese Beobachtung beweist ebenfalls, dass die Polyamine keinen Einfluss auf die Kinetik der Reaktion haben, wie sie mit der Molybdat-Methode beobachtet wird. Der pH-Wert der Reaktion ist bis zu einer Polyaminkonzentration von 16.1 mM nahezu konstant. Erst bei einer Konzentration von 32.2 mM wird der Puffer leicht ausgelenkt, was im Fall des Lupasols zu einer geringfügigen Beschleunigung der Reaktion führt. Die entsprechenden Präzipitationsexperimente haben bereits gezeigt, dass bei einer Polyaminkonzentration von 32.2 mM ein sehr großer Teil der eingesetzten Kieselsäure ausgefällt wird. Dennoch ist kein Unterschied in den kinetischen Kurven festzustellen. Da die Polyamine dennoch eine Präzipitationsaktivität aufweisen und offensichtlich mit der Kieselsäure wechselwirken, muss angenommen werden, dass die Polyamine erst ab einem späteren Zeitpunkt in die Kondensationsreaktion eingreifen. Eine Wechselwirkung der Polyamine findet vermutlich erst mit Kieselsäurespezies statt, die eine höhere Molmasse als die molybdatreaktive Kieselsäure aufweisen.

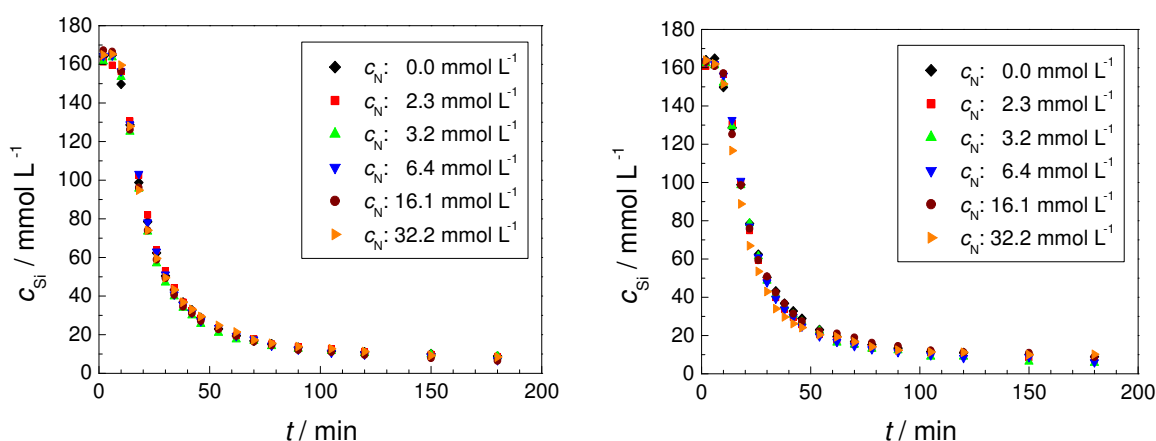


Abbildung 5.10: Kinetische Kurven für die Kieselsäurekondensation bei unterschiedlichen Polyaminkonzentrationen. Links: PMPI₂₀; rechts: Lupasol G20.

5.2.4 Einfluss der Phosphatkonzentration auf die Kinetik der Kondensationsreaktion

Für die Untersuchung des Einflusses der Phosphatkonzentration dient ein acetat-gepuffertes System. Somit sind die Phosphationen die einzigen Anionen in der Reaktionslösung, die mit den Polyaminmolekülen, in diesem Fall PPI_{20} , Aggregate bilden können. Der pH-Wert ist konstant über alle Reaktionen mit variiert Phosphatkonzentration. Wie in Abbildung 5.11 zu sehen ist, kann kein Einfluss der Phosphationenkonzentration auf den Verlauf der kinetischen Kurven nachgewiesen werden. Aus dieser Beobachtung kann geschlossen werden, dass die Anwesenheit der Phosphationen oder sonstiger mehrfach negativ geladener Anionen lediglich der Formierung der Polyamin-Aggregate dient. Wie bereits gezeigt, hat die Phosphatkonzentration auch keinen Einfluss auf die Menge an gebildetem Präzipitat. Somit scheint die Anwesenheit von Phosphationen keinen Einfluss auf die eigentliche Kondensationsreaktion zu haben.

Da auch die Phosphationen durch die Molybdat-Methode erfasst werden, wird mit höherer Phosphatkonzentration über den gesamten Reaktionszeitraum eine insgesamt höhere Absorption gemessen. Die einzelnen kinetischen Kurven können jedoch übereinander gelegt werden, indem die Differenzen zwischen den einzelnen kinetischen Kurven und der Kurve der Reaktion ohne Einsatz von Phosphat bestimmt werden. Dazu werden die ersten drei Messpunkte der initial phase und die letzten fünf aufgenommenen Punkte nahe der Gleichgewichtskonzentration mit der Methode der kleinsten Fehlerquadrate einander angeglichen. Aus der Differenz der so berechneten zu der ursprünglichen Kurve kann mit Hilfe der Kalibrationsgerade für den Molybdat-Komplex des Phosphates die Phosphatkonzentration in der Lösung bestimmt werden. Die Abweichung von der berechneten zur eingesetzten Phosphatkonzentration beträgt bei keiner der Reaktionen mehr als 5 %. Diese Diskrepanz ist jedoch zum größten Teil dem Fehler dieser Methode zur Bestimmung

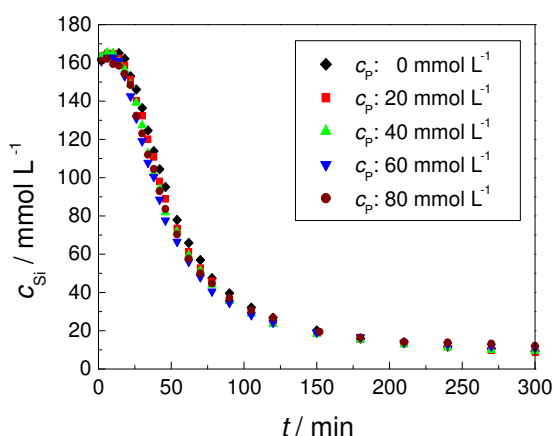


Abbildung 5.11: Kinetische Kurven für die Kieselsäurekondensation bei unterschiedlichen Phosphatkonzentrationen.

der Phosphatkonzentration zuzuschreiben, da zum Teil auch mehr Phosphat bestimmt wird, als die Reaktionslösung enthält. Da zudem die übereinander gelegten Kurven in der initial phase **und** der Endphase der Reaktion gut übereinstimmen, kann davon ausgegangen werden, dass die eingesetzte Phosphatmenge im Verlauf der Kondensationsreaktion und der Präzipitation nur zu einem sehr geringen Anteil von weniger als 5 % in das sich bildende Silica eingeschlossen wird. Damit beträgt die Menge an eingeschlossenen Phosphationen auch bei Einsatz eines hohen Überschusses an Phosphat nicht mehr als die Menge an eingeschlossenen Aminfunktionen, wenn davon ausgegangen wird, dass das gesamte eingesetzte Polyamin in das Präzipitat eingeschlossen wird. Die Konzentration des Polyamins c_N beträgt 2.3 mM.

5.2.5 Einfluss verschiedener pH-Werte und Ionenstärken auf die Kinetik der Kondensationsreaktion

Durch die kinetischen Messungen in den vorherigen Abschnitten ist bekannt, dass der pH-Wert der Reaktionslösung ein wichtiger Parameter des Systems ist, der die Geschwindigkeit der Kondensationsreaktion in starkem Maße beeinflusst. Nun soll zusätzlich untersucht werden, inwiefern die Ionenstärke der Lösung einen Einfluss auf die Reaktion hat, und ob die Effekte, welche vom pH-Wert beziehungsweise der Ionenstärke abhängen, sich gegenseitig beeinflussen. In Abbildung 5.12 sind die Daten aller hierzu durchgeführten Messungen dargestellt. Eine ungepufferte Reaktionslösung weist einen pH-Wert von etwa 3.9 auf. Die sauren Eigenschaften der Lösung stammen von der Salzsäure, die zur Hydrolyse des TMOS benötigt wird. Abbildung 5.12 a zeigt, dass die Kondensationsreaktion durch Erhöhung der Ionenstärke zunehmend beschleunigt wird. Es ist also ein deutlicher Effekt zu beobachten.

Die Reaktionen, welche in gepufferten Systemen stattfinden, zeigen ein ähnliches Verhalten. Bei Einsatz eines Puffers ist jedoch erst bei massiver Erhöhung der Ionenstärke ein nachweisbarer Effekt auf die Reaktionsgeschwindigkeit festzustellen. Lediglich bei den Reaktionen mit einer Ionenstärke von 600 und 1200 mM liegen die kinetischen Kurven sichtbar unter denen der Reaktionen mit geringeren Ionenstärken. Diese Abschwächung des Einflusses kann jedoch nicht auf die eigene Ionenstärke der Puffersysteme zurückgeführt werden, da diese bei der Ansatzberechnung und der Zugabe des Elektrolyten berücksichtigt worden ist.

Zur Erklärung des reduzierten Einflusses der Ionenstärke in gepufferten Systemen werden die Gleichungen 5.2 und 5.3 herangezogen. Anhand der ersten Gleichung kann der Aktivitätskoeffizient γ in Abhängigkeit der Ionenstärke I berechnet werden. Diese Gleichung entstammt der erweiterten DEBYE-HÜCKEL-Theorie [85] und verwendet zudem die Ladung z und die Ionenradien α der beteiligten Ionen. Die Konstanten -0.51 und 305 sind Faktoren, die von der Dichte und der Dielektrizitätskonstanten des Lösungsmittels sowie von der Temperatur abhängen.

$$\log \gamma = \frac{-0.51 \cdot z^2 \cdot \sqrt{I}}{1 + \alpha \cdot \frac{\sqrt{I}}{305}} \quad (5.2)$$

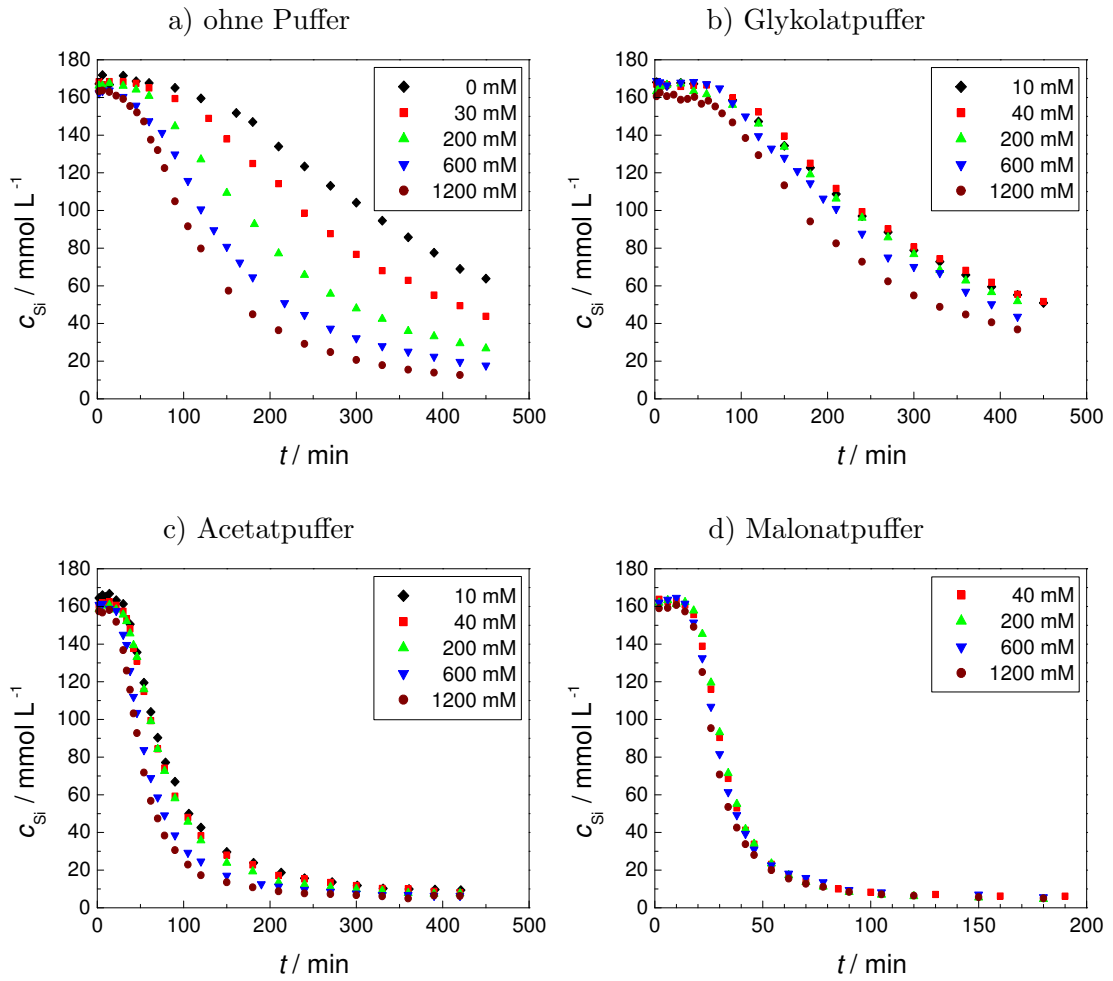


Abbildung 5.12: Kinetische Kurven für die Kieselsäurekondensation bei unterschiedlichen Ionenstärken in ungepufferten und gepufferten Systemen. Sowohl ungepufferte Systeme (a) als auch Systeme mit Glykolat-, Acetat- und Malonatpufferung (b bis d) sind dargestellt.

Gleichung 5.3 ermöglicht die Berechnung des pH-Wertes der Lösung einer schwachen Säure. Es wird die Konzentration der H^+ -Ionen über den K_S -Wert und die Konzentration c_{HA} der betrachteten Säure sowie die Aktivitätskoeffizienten der beteiligten Ionen erhalten [48, 85].

$$c_{H^+} = \frac{-K_S + \sqrt{K_S^2 - 4 \cdot \gamma_{H^+} \cdot \gamma_{A^-} \cdot c_{HA} \cdot K_S}}{2 \cdot \gamma_{H^+} \cdot \gamma_{A^-}} \quad (5.3)$$

Durch die Kombination dieser beiden Gleichungen ergibt sich, dass der pH-Wert eines gepufferten Systems von der Ionenstärke beeinflusst wird. Abbildung 5.13 zeigt den Verlauf dieser Abhängigkeit am Beispiel des Acetatpuffers. Je höher die Ionenstärke ist, desto niedriger wird der pH-Wert bei dem das System puffert. Im Fall des Acetatpuffers sinkt der pH-Wert von 4.75, dem pK_S -Wert der Essigsäure und theoretischem Pufferpunkt des Systems, auf 4.6 bei einer Erhöhung der Ionenstärke von 10 mM auf 1200 mM. Dies entspricht einer pH-Wert-Erniedrigung um etwa

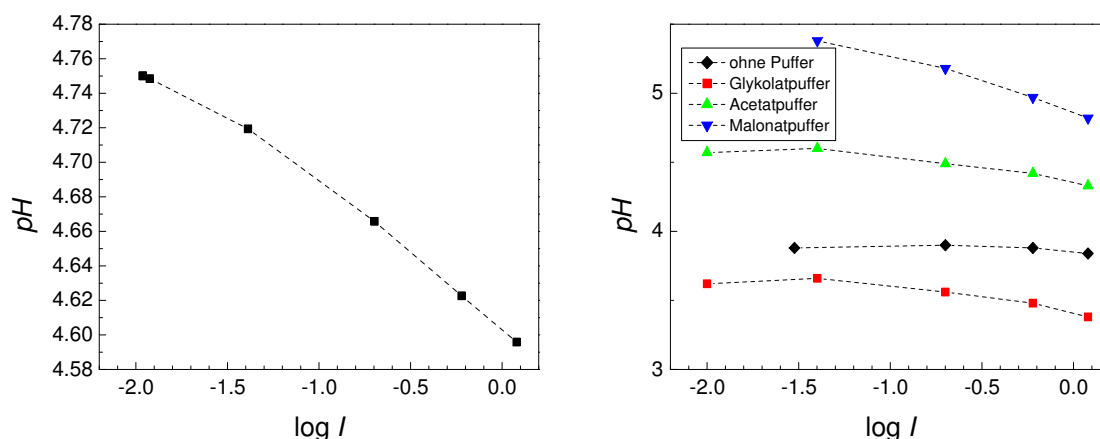


Abbildung 5.13: Abhängigkeit des pH-Wertes von der Ionenstärke. Links: unter Verwendung der Gleichungen 5.2 und 5.3 erhaltene Modellkurve für den Acetatspuffer; rechts: in realen Systemen beobachtete Abhängigkeit. Die realen Puffersysteme entsprechen in ihrem Verhalten weitgehend dem Modell. Ohne Puffer ergibt sich keine spezifische Abhängigkeit zwischen pH-Wert und Ionenstärke.

0.15 Einheiten. Die tatsächlich beobachtete Erniedrigung im acetat-gepufferten System ist mit 0.24 pH-Einheiten etwas stärker ausgeprägt, aber der Trend wird bestätigt. Wie in Abbildung 5.13 zu sehen, ist eine solche Entwicklung des pH-Wertes auch bei den beiden anderen verwendeten Puffersystemen zu beobachten. Nur bei den Reaktionen ohne Puffer bleibt der pH-Wert der Reaktionslösung bei Variation der Ionenstärke nahezu konstant.

Dies erklärt die Abschwächung des Einflusses der Ionenstärke auf die Kondensationsgeschwindigkeit, wenn Puffersysteme verwendet werden. Während die Erhöhung der Ionenstärke die Reaktionsgeschwindigkeit erhöht, wird die Reaktion durch die gleichzeitig bewirkte Erniedrigung des pH-Wertes verlangsamt. Diese beiden gegensätzlichen Effekte neutralisieren sich im Bereich kleiner Ionenstärken bis etwa 200 mM, und die Reaktionsgeschwindigkeit bleibt nahezu konstant. Erst bei höheren Ionenstärken dominiert der beschleunigende Einfluss, und eine Veränderung der kinetischen Kurven wird beobachtet. Da ohne ein Puffersystem der pH-Wert der Lösung konstant bleibt, wird die Reaktion bei jeder Erhöhung der Ionenstärke deutlich beschleunigt.

Die Erhöhung der Ionenstärke führt zu einer Verringerung der Aktivität der H^+ -Ionen und letztendlich zu einer verstärkten Protolyse der Säureanteile der Puffersysteme. Auf diese Weise wird der pH-Wert der Lösung gesenkt. Aus dieser Argumentation ergibt sich auch die Begründung für die Beschleunigung der Kieselsäurekondensation durch Erhöhung der Ionenstärke der Reaktionslösung. Eine höhere Ionenstärke verstärkt die Protolyse der Kieselsäure. Somit liegen vermehrt deprotonierte Kieselsäurespezies in der Lösung vor. Eben die Konzentration dieser Spezies ist geschwindigkeitsbestimmend für die Kondensationsreaktion, da diese nach einem ionischen Mechanismus abläuft und die Anwesenheit von geladenen Kieselsäurespezies benötigt wird (siehe Abschnitt „Theoretische Grundlagen“ 2.2).

Der Einfluss der Ionenstärke auf den pH-Wert des Reaktionssystems wurde bereits von ILER beobachtet [86]. Allerdings wurde bei einem pH-Wert von 1.75 gearbeitet, der nicht mit einem Puffer, sondern mit Salzsäure eingestellt wurde. Der Effekt der pH-Wert-Erniedrigung bei einer höheren Salzkonzentration wurde mit der Beeinflussung des Gleichgewichtes an der pH-Elektrode begründet. Ein solcher Einfluss ist natürlich auch bei den hier durchgeführten Messungen nicht auszuschließen. Allerdings sollte der hier beobachtete Effekt nicht allein auf eine Verfälschung des Messergebnisses zurückgeführt werden. Durch eine Beeinflussung der Elektrode wird der tatsächliche Effekt der pH-Wert-Absenkung nur verstärkt festgestellt. Die gemessene Verringerung des pH-Wertes war in der Tat stärker als die theoretisch berechnete.

Kinetische Untersuchungen der Kieselsäurekondensation mit der Molybdat-Methode wurden bereits vor längerer Zeit durchgeführt. Dabei wurden ebenfalls Reaktionsparameter wie pH-Wert, Ionenstärke, eingestellt durch die Salzkonzentration, und auch die Temperatur variiert. Oft stimmen die Ergebnisse der verschiedenen Studien überein. Sowohl ROTHBAUM und ROHDE [87] als auch TARUTANI [51] beobachteten eine Beschleunigung der Reaktion bei Erhöhung des pH-Wertes und ein Maximum der Reaktionsgeschwindigkeit bei einem pH-Wert von etwa 7. Während in Literatur [87] jedoch keine signifikante Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit von der Temperatur festgestellt werden konnte, wurde in Literatur [51] eine Verlangsamung der Reaktion bei erhöhter Temperatur beobachtet, da die Löslichkeit der Kieselsäure mit der Temperatur steigt. BISHOP und BEAR fanden in ihren kinetischen Untersuchungen eine Reaktionsordnung von 2 im mittleren Reaktionsteil. Eine Auftragung des Logarithmus der Geschwindigkeitskonstanten gegen die reziproke Temperatur ergab einen linearen Zusammenhang nach ARRHENIUS [88].

Eine aktuellere Studie von ÖZMETIN beschäftigt sich mit der Reaktionsgeschwindigkeit in Abhängigkeit von Temperatur, pH-Wert und Ionenstärke [89]. Auch hier wurde eine Verlangsamung der Reaktion mit steigender Temperatur und eine Beschleunigung der Reaktion durch Steigerung von pH-Wert und Ionenstärke beobachtet. Die erhaltenen kinetischen Kurven wurden durch eine empirische Modellfunktion (Gleichung 5.4) gefittet, welche die Ausgangs- und Endkonzentration der Kieselsäure c_0 und c_e , die Zeit t sowie die Parameter τ und n enthält.

$$\frac{c_0 - c_t}{c_0 - c_e} = 1 - \exp[-(t/\tau)^n] \quad (5.4)$$

τ wurde hierbei als Relaxationszeit, also eine Art reziproker Geschwindigkeitskonstante, und n als Reaktionsordnung gedeutet. Durch Auftragung der beiden Parameter gegen Temperatur, pH-Wert und Salzkonzentration wurden mehr oder weniger deutlich ausgeprägte Trends gefunden. Eine Anwendung dieses Modells auf die in dieser Arbeit erhaltenen kinetischen Kurven ist nicht möglich, da ein Fit einen viel zu großen Fehler erzeugt. Die kinetischen Kurven in Literatur [89] zeigten, im Gegensatz zu den hier erhaltenen Kurven, keine initial phase. Bei Vorhandensein einer initial phase kann der Kurvenverlauf nicht mehr durch eine einfache Exponentialfunktion beschrieben werden.

5.3 Partikelbildung und -wachstum

Der Begriff „Partikeldurchmesser“ entspricht stets der Definition des hydrodynamischen Durchmessers im Abschnitt über dynamische Lichtstreuung 3.2 im Kapitel „Methoden“.

Durch die Untersuchung der Kondensationsreaktion der Kieselsäure mit der dynamischen Lichtstreuung kann das Partikelwachstum in Abhängigkeit von der Zeit beobachtet werden. Da die Gelierung des Systems zu starken Störungen der Messung führt, sind stets nur die Messergebnisse bis zu einer Reaktionszeit **vor** dem Gelpunkt dargestellt.

5.3.1 Partikelbildung und -wachstum in Gegenwart verschiedener Polyamine

Aus den Messungen mit dynamischer Lichtstreuung werden Daten erhalten, die die Verteilung der Streuintensität auf die Partikeldurchmesser angeben. Diese Daten ermöglichen die Bestimmung der Durchmesser der in der Reaktionslösung vorhandenen Partikelpopulationen. Durch Messungen zu verschiedenen Zeitpunkten der Reaktion werden diese Informationen zeitaufgelöst erhalten. Die Intensitätsverteilungen zu ausgewählten Zeitpunkten sind für einige der durchgeführten Experimente in Anhang B dargestellt. In Systemen, in denen keine Präzipitation stattfindet, kann mit dem Verlauf der Zeit eine Bewegung der beobachteten Peaks zu größeren Durchmessern beobachtet werden. Zudem ist eine leichte Abnahme der Peakhöhe bei gleichzeitiger Verbreiterung der Peaks festzustellen.

Während des Präzipitationsvorganges trübt sich die Reaktionslösung. Daher kommt es bei den entsprechenden Reaktionssystemen in der Messküvette zu Mehrfachstreuung. Dadurch schwanken die gemessenen Peakintensitäten zwischen den einzelnen Messungen sehr stark. Weiterhin kann es zum Auftreten von störenden Messartefakten kommen. Diese stellen sich als zusätzliche Peaks dar, die nur in einzelnen Messungen auftreten. In diesen Fällen muss auf die Daten der Reproduktionsexperimente zurückgegriffen werden, um signifikante Peaks identifizieren zu können.

Die Maxima von signifikanten Peaks werden für die jeweiligen Zeitpunkte bestimmt und über die durchgeführten Reproduktionsmessungen gemittelt. In den Abbildungen 5.14 und 5.15 sind die auf diese Weise erhaltenen Partikeldurchmesser gegen die Reaktionszeit aufgetragen. Die beiden Abbildungen enthalten alle Daten aus den Reaktionen unter Einfluss von Polyaminen im Malonatpuffer. Gemäß Literatur [69] sollten sich größere Aggregate aus Polyaminmolekülen und Malonatanionen bilden. Diese Polyamin-Aggregate können jedoch mit dynamischer Lichtstreuung nicht in den untersuchten Lösungen nachgewiesen werden. Es werden zwar sowohl in den Nullmessungen mit den Polyaminlösungen als auch in den ersten Minuten der Kondensationsreaktionen stets größere Partikel in den Lösungen gefunden. Die Streuintensitäten sind aber sehr gering und die erhaltenen Ergebnisse variieren stark, so dass nicht zwischen dem möglichen Vorhandensein von Polyamin-Aggregaten und geringfügigen Verschmutzungen in den Proben unterschieden werden kann. Ein Größenvergleich zwischen Polyamin-Aggregaten und gebildeten Silicapartikeln ist daher unmöglich.

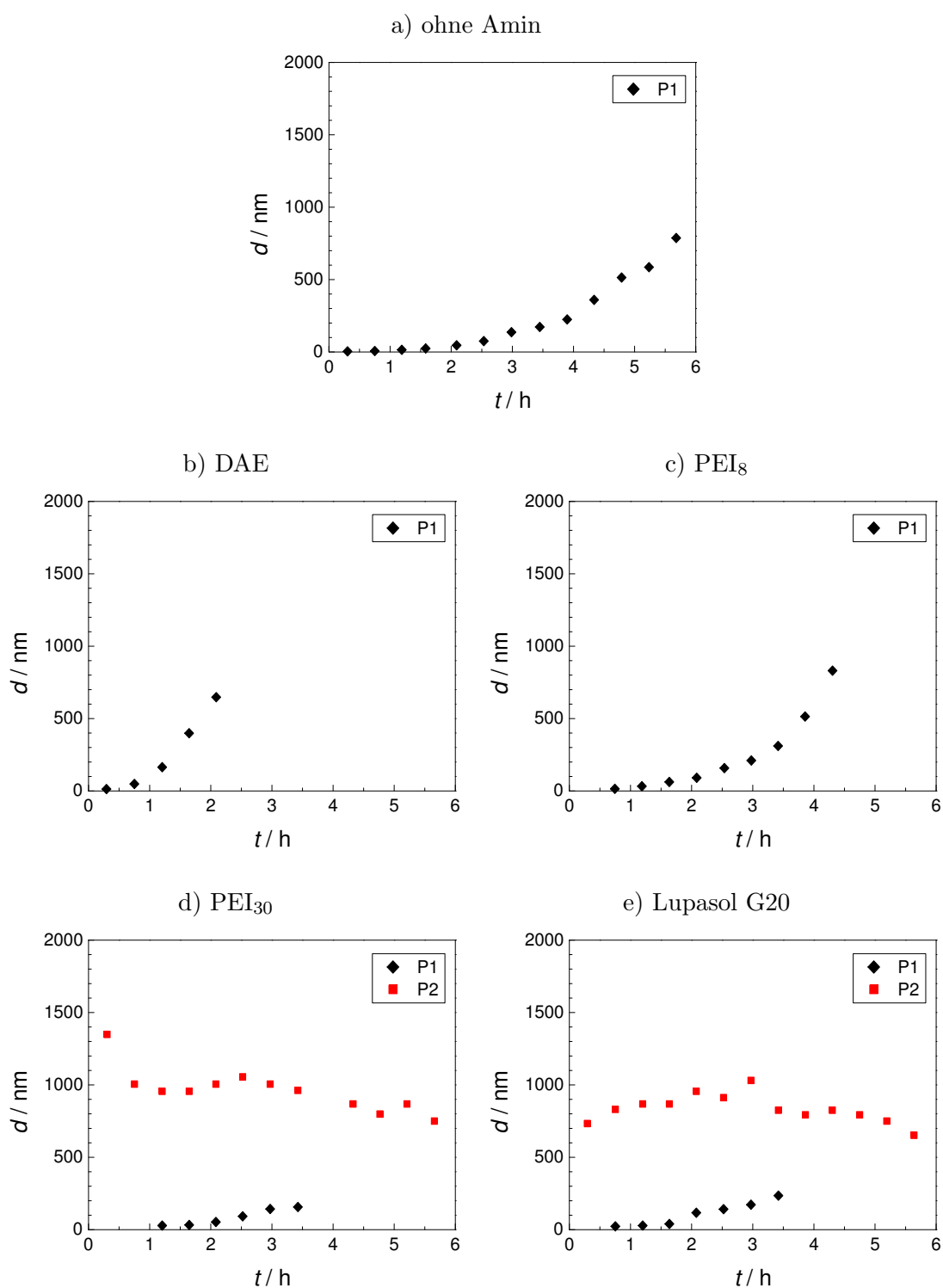


Abbildung 5.14: DLS-Ergebnisse für die Kieselsäurekondensation in Gegenwart von Polyethylenimin im Malonatpuffer (pH=5.5). P1: langsam wachsende Partikelpopulation; P2 (wenn vorhanden): Partikelpopulation der Polyamin-Kieselsäure-Aggregate.

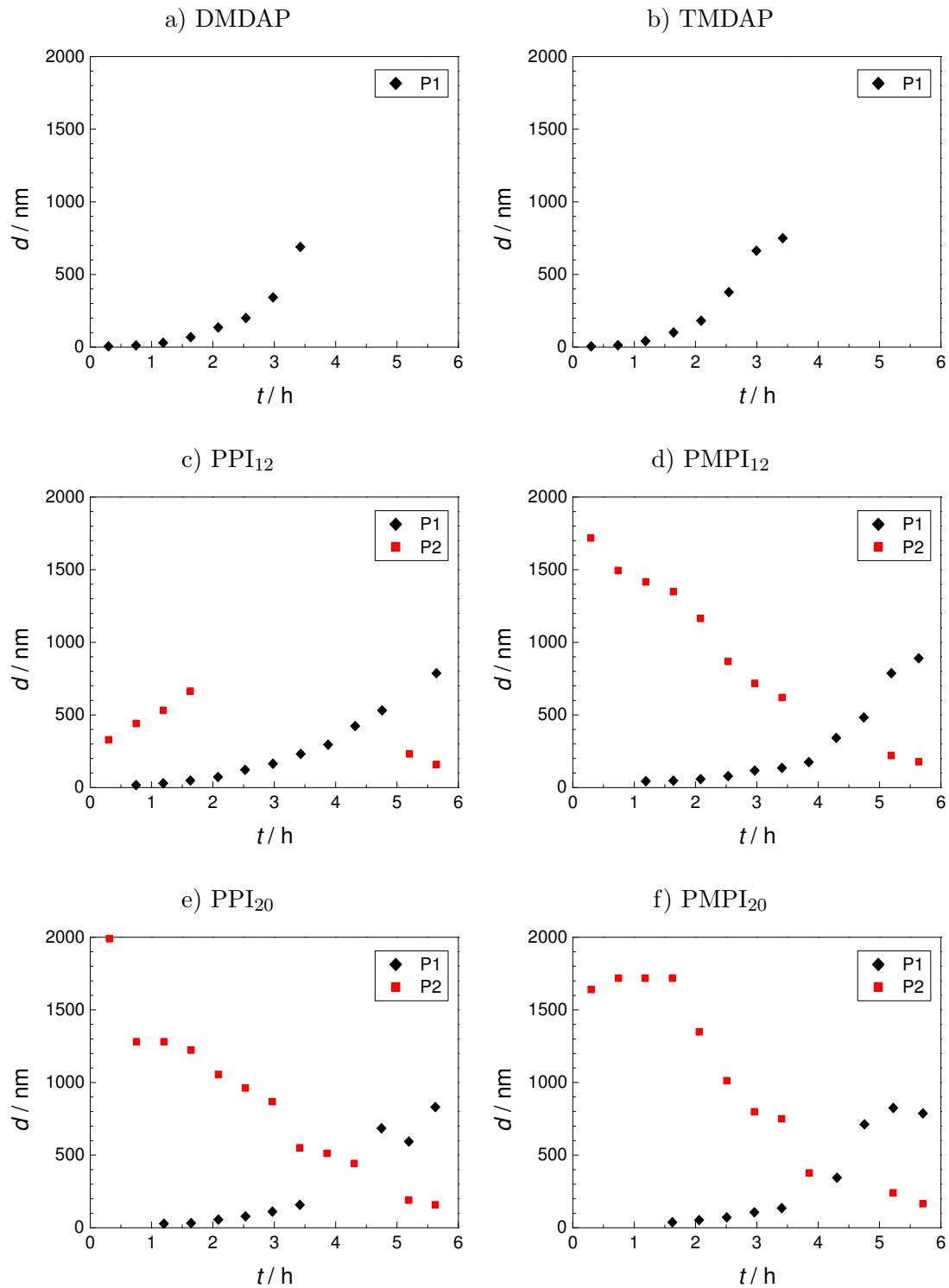


Abbildung 5.15: DLS-Ergebnisse für die Kieselsäurekondensation in Gegenwart von Polypropylenimininen im Malonatpuffer (pH=5.5). P1: langsam wachsende Partikelpopulation; P2 (wenn vorhanden): Partikelpopulation der Polyamin-Kiesel-säure-Aggregate.

Bei Verwendung des Malonatpuffers ($\text{pH}=5.5$) erfolgt die Gelierung nach etwa acht Stunden. Abbildung 5.14 zeigt das Partikelwachstum unter Einfluss der Polyethylenimine. Ohne Einsatz eines Amins ist lediglich ein langsames Partikelwachstum zu beobachten, welches sich über mehrere Stunden hinzieht. Die Partikeldurchmesser nehmen von Beginn der Reaktion an stetig zu. Der maximale Durchmesser vor der Gelierung liegt bei etwa 750 nm. Bei Anwesenheit von Diaminoethan ist ebenfalls lediglich ein langsames Wachstum zu beobachten. Die Form der gemessenen Wachstumskurve ist also die gleiche wie ohne Aminzusatz. Aufgrund des höheren pH-Wertes durch das stark basische Amin läuft die Reaktion jedoch deutlich schneller ab, und sowohl der maximale Radius als auch der Gelpunkt werden schneller erreicht. Auch die Reaktion mit PEI_8 zeigt nur ein langsames Partikelwachstum. Da PEI_8 eine etwas geringere Basizität aufweist als DAE, ist der Reaktionsverlauf bis zur Gelbildung nicht ganz so stark beschleunigt. Die pH-Effekte, die in der Molybdat-Methode nur geringfügige Änderungen in den kinetischen Kurven hervorgerufen haben, wirken sich in der Beobachtung mit DLS deutlich stärker aus. Dies ist charakteristisch dafür, dass mit den beiden Methoden zwei unterschiedliche Prozesse beobachtet werden: die Oligomerisierung der Kieselsäure mit der Molybdat-Methode und die Partikelbildung mit der dynamischen Lichtstreuung.

Bei Einsatz von PEI_{30} ändert sich das Verhalten des Reaktionssystems. Parallel zu den kleinen Partikeln, welche durch Autonukleation der Kieselsäure entstehen, bilden sich in einem frühen Reaktionsstadium bereits auch sehr große Partikel mit einem Durchmesser von etwa 1300 nm. Bei diesen Partikeln handelt es sich um das Produkt der Aggregatbildung zwischen kondensierender Kieselsäure und Polyamin. Nach einiger Zeit sinkt der Durchmesser der großen Partikel ab und beträgt nach sechs Stunden nur noch etwa 750 nm. Gegen Ende dieses Zeitraumes kann das Wachstum der kleineren Partikel, die letztlich zur Gelbildung führen, nicht mehr so gut beobachtet werden wie bei den Reaktionen mit kürzeren Polyaminen. Die Wachstumskurve verläuft bis zu einer Reaktionszeit von etwa drei Stunden noch identisch zu der Reaktion ohne Amin. Danach ist diese Partikelpopulation nicht mehr beobachtbar.

Das apparente Schrumpfen der großen Partikel ist auf deren Sedimentation zurückzuführen. Die größten Teilchen dieser Partikelpopulation sinken jeweils am schnellsten auf den Boden der Messküvette. Damit sind sie aus dem Strahlengang des Lasers verschwunden. Nach und nach verschwinden auf diese Weise auch die jeweils kleineren Partikel. Somit beobachtet man den Vorgang der Sedimentation als Abnahme des Partikeldurchmessers. Das langsame Wachstum der kleineren Partikelpopulation kann, wie bereits erwähnt, ab einer Reaktionszeit von etwa drei Stunden nicht weiter beobachtet werden. Höchstwahrscheinlich sind die wachsenden Partikel ab einer bestimmten Größe in der getrübbten Reaktionslösung nicht mehr von den Partikeln der Polyamin-Kieselsäure-Aggregate zu unterscheiden, da sich die Radien zu sehr angenähert haben und die Auswertung der Korrelation nur noch eine einzige Partikelpopulation ergibt.

Ein nahezu identisches Verhalten wie PEI_{30} zeigt Lupasol G20 (Abb. 5.14 e), auch wenn die

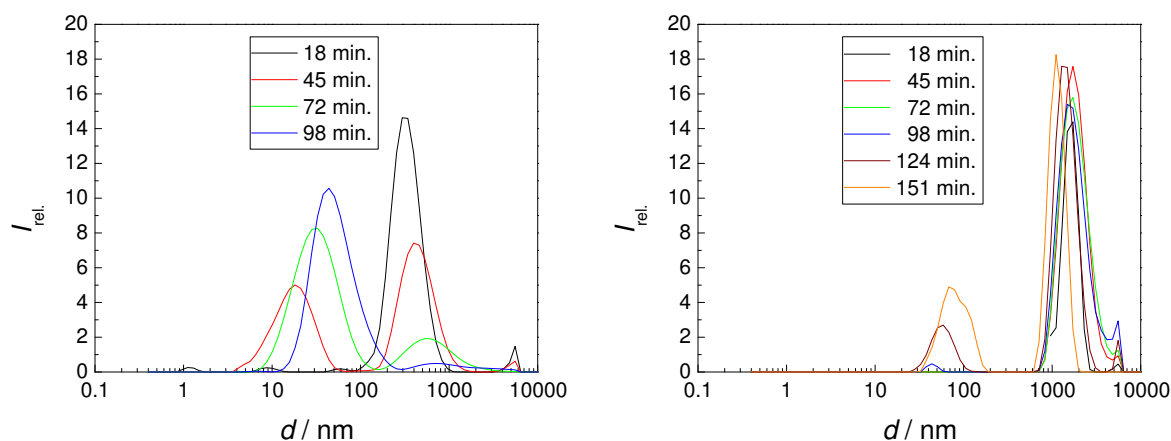


Abbildung 5.16: Intensitätsverteilungen aus der dynamischen Lichtstreuung für die Kieselsäurekondensation in Gegenwart von PPI_{12} und PMPI_{20} . Im Fall des PPI_{12} (links) ist deutlich zu sehen, dass die Intensität des Peaks der Partikelpopulation mit größeren Durchmessern mit der Zeit im Vergleich zu dem Peak der nachwachsenden Partikel abnimmt. Im Gegensatz dazu ist bei der Reaktion mit PMPI_{20} (rechts) der Peak der Polyamin-Kieselsäure-Aggregate derart intensiv, dass der Peak der nachwachsenden Partikel erst zu einem viel späteren Zeitpunkt zu beobachten ist.

Partikeldurchmesser der Polyamin-Kieselsäure-Aggregate hier lediglich einen Wert von maximal 1000 nm erreichen. Zu Beginn der Reaktion liegt der beobachtete Partikeldurchmesser bei etwa 700 nm.

Die Ergebnisse der Messungen mit Polypropylenimininen sind in Abbildung 5.15 dargestellt. Bei den kurzen Aminen DMDAP und TMDAP ist lediglich das übliche Partikelwachstum im Rahmen der Gelbildung zu beobachten. Es ist wegen der starken Basizität der beiden Amine wie im Fall des Diaminoethans beschleunigt. Bei der Reaktion mit PPI_{12} ist neben dem langsamen Partikelwachstum die Bildung größerer Partikel zu erkennen. Allerdings ist hier der Durchmesser der Partikel deutlich geringer als zum Beispiel bei der Reaktion mit PEI_{30} und übersteigt einen Wert von 700 nm nicht. Interessant ist jedoch, dass in den Präzipitationsexperimenten keine Präzipitationsaktivität des PPI_{12} zu erkennen war. Es kann also durch dynamische Lichtstreuung viel empfindlicher als mit dem bloßen Auge eine Aktivität eines Polyamins nachgewiesen werden. Die vom PPI_{12} gebildeten Partikel können jedoch nach einer Reaktionszeit von etwa 90 Minuten nicht länger beobachtet werden. Dieser Sachverhalt wird in Abbildung 5.16 deutlich dargestellt. Die Intensität des Peaks der kleinen Partikel nimmt kontinuierlich zu, während der Peak der größeren Partikel immer schwächer wird und schließlich verschwindet. Es ist zu vermuten, dass es sich bei PPI_{12} um einen Grenzfall zur Präzipitationsaktivität handelt. Es treten zwar Wechselwirkungen zwischen den Polyamin-Aggregaten und den Kieselsäureoligomeren auf, so dass sich ein lockerer Verbund von Polyaminmolekülen und Oligomeren bildet. Diese Wechsel-

wirkungen sind jedoch nicht stark genug, um zur Bildung eines festen Silicapartikels zu führen. Stattdessen ist ein dynamisches Gleichgewicht von freien Oligomeren und den Oligomeren im Verbund mit Polyaminmolekülen vorstellbar. Die Kieselsäureoligomere wachsen im Rahmen des Sol-Gel-Prozesses zu kleinen Partikeln heran, so dass sie mit der Zeit zu groß werden, um von den Polyamin-Aggregaten zusammengehalten zu werden. Die Partikelpopulation mit den größeren Durchmessern verschwindet, und es sind nur noch die separaten, kleineren Silicapartikel zu beobachten. Somit lässt sich auch erklären, warum die Reaktionslösung bei Einsatz von PPI₁₂ keine Trübung aufweist. Bei Anwesenheit einer Partikelpopulation mit einem Durchmesser von mehreren hundert Nanometern müsste eigentlich eine Trübung beobachtet werden. Die locker gebundenen Agglomerate aus Polyaminmolekülen und Kieselsäureoligomeren sind aber im Gegensatz zu kompakten Silicapartikeln dieser Größe nicht in der Lage, das Licht entsprechend zu streuen.

Die Polyamine PPI₂₀, PMPI₁₂ und PMPI₂₀ beeinflussen die Kondensationsreaktion ganz analog zu den Polyaminen PEI₃₀ und Lupasol G20. Es findet ein langsames Partikelwachstum und parallel dazu eine schnelle Präzipitation statt. Im Gegensatz zu den Messungen an den Systemen mit den Polyethylenimininen sind in diesen drei Fällen jedoch die Bildung der Aggregate aus Polyaminmolekülen und Kieselsäureoligomeren, die Sedimentation und das langsame Partikelwachstum bis zum Gelpunkt sehr gut separat zu beobachten. Aus den Messwerten zu Beginn der Reaktionen geht hervor, dass die Partikel unter Einfluss von PPI₂₀ einen Durchmesser zwischen 1300 und 2000 nm aufweisen. Hier ist eine große Änderung der Partikeldurchmesser in den ersten Messwerten zu beobachten. Im Fall von PMPI₁₂ werden Durchmesser von etwas unter 1700 nm und bei PMPI₂₀ Durchmesser von etwas über 1700 nm gefunden.

Abbildung 5.17 zeigt alle Reaktionen der Polyamine im malonat-gepufferten System noch einmal zusammengefasst. Es sind jedoch nicht wie bisher die Durchmesser der einzelnen Partikelpopulationen (d) dargestellt, sondern die Z -Mittel (d_Z), also die gemittelten Durchmesser aller Partikel in der Probe. Unter Verwendung der Z -Mittel ist deutlich das langsame Partikelwachstum bei allen Reaktionen zu beobachten. Dieses ist bei Einsatz aktiver Polyamine in den frühen Stadien der Reaktion, in der Regel etwa den ersten drei Stunden, von der Aggregatbildung zwischen Polyaminmolekülen und Kieselsäure sowie der Sedimentation überlagert, welche als steiles Ansteigen und allmähliches Absinken der Durchmesser beobachtet werden. Später in der Reaktion nähern sich alle Kurven wieder einander an, da der Sedimentationsvorgang weit fortgeschritten ist und die kleineren Partikel nun in der Reaktionslösung dominieren. Direkt nach der Aggregatbildung weisen die Z -Mittel ein deutliches Plateau auf, bevor die Partikeldurchmesser durch Sedimentation wieder kleiner werden. Die Breite dieses Plateaus wird durch die Füllhöhe der Messküvette bestimmt. Da sich auch Reaktionsvolumen oberhalb des Laserstrahls befindet, ändert sich der gemessene Durchmesser nicht, bis die größten Partikel aus dieser oberen Zone abgesunken sind und den Bereich des Laserstrahls somit verlassen. Erst danach sind diese

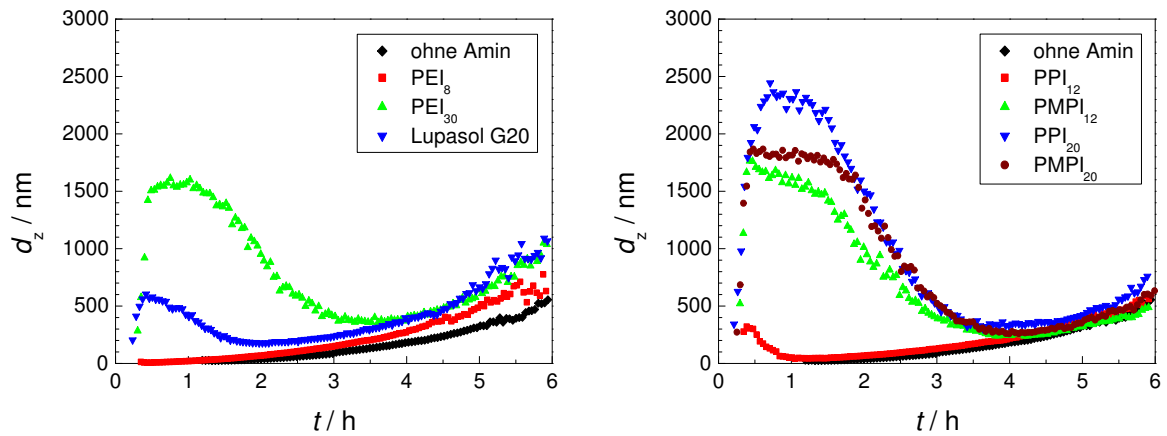


Abbildung 5.17: Z-Mittel während der Kieselsäurekondensation in Gegenwart von Polyaminen im Malonatpuffer. Links: Polyethylenimine; rechts: Polypropylenimine.

Partikel nicht mehr nachweisbar, und der gemessene Durchmesser beginnt zu sinken.

Durch die Betrachtung der Z-Mittel zeigt sich hier noch einmal, dass die Reaktionen ohne Polyamin und mit PEI₈ zu Beginn keine großen Partikel bilden. Die Partikel, welche unter Einfluss von PEI₃₀ entstehen, sind deutlich größer als die Partikel in der Reaktion unter Einfluss von Lupasol G20. Dies ist eine Bestätigung der Beobachtung aus Abbildung 5.14. Die Werte differieren nun jedoch mit 1600 nm beziehungsweise 600 nm von der früheren Beobachtung. Solche Diskrepanzen zwischen d und d_z sind nicht zu vermeiden. Die Genauigkeit der Durchmesser d ist geringer, da deren Bestimmung fehleranfälliger ist. Dadurch können die einzelnen Messwerte stärker streuen. Dafür gehen in die ansonsten stabileren Z-Mittel d_z alle Kontaminationen der Probe mit ein. Meist ist dies Staub, der die Z-Mittel zu höheren Werten verschiebt.

Die aus den Grafiken abzulesenden Zahlenwerte der Durchmesser der Polyamin-Kieselsäure-Aggregate sind in Tabelle 5.4 nochmals zusammengefasst. Die Durchmesser d und die Z-Mittel d_z liegen für jede Reaktion jeweils in der gleichen Größenordnung. Dennoch ist weder bei Betrachtung von d noch bei Betrachtung von d_z ein klarer Trend der Aggregatgröße von der Kettenlänge des eingesetzten Polyamins oder dessen Methylierungsgrad zu beobachten. Für die verlässliche Bestimmung eines Trends stehen ohnehin nicht genügend Messwerte zur Verfügung, da sowohl im Fall der PPIs als auch der PMPIs jeweils lediglich zwei Polyamine mit unterschiedlicher Kettenlänge eingesetzt wurden. Insgesamt wurden nur vier verschiedene Polypropylenimine untersucht.

Obwohl eine Abhängigkeit der Partikelgröße von der Kettenlänge der Polyamine nicht beobachtet werden konnte, ist ein solcher Einfluss nicht auszuschließen. Eine Verlängerung der Polyaminkette könnte eine Änderung des Durchmessers der Polyamin-Aggregate bewirken, welche letztendlich durch Einbau von Kieselsäure zu Silicapartikeln werden. Die Methylierung der

Tabelle 5.4: Mittels DLS erhaltene Partikeldurchmesser der Polyamin-Kieselsäure-Aggregate bei Einsatz aktiver Polyamine. Angegeben sind die Durchmesser d sowie die Z -Mittel d_z .

Polyamin	Durchmesser	
	d_z / nm	d / nm
PEI ₃₀	1600	1300
Lupasol G20	600	700
PPI ₁₂	(300)	(300)
PPI ₂₀	2300	2000
PMPI ₁₂	1600	1700
PMPI ₂₀	1800	1700

Amingruppen hingegen wird eher einen Effekt auf die Fähigkeit zur Ausbildung von Wasserstoffbrückenbindungen haben. Ob dies jedoch einen Einfluss auf die Bildung der Polyamin-Aggregate hat, ist fraglich. Auf jeden Fall wird eine Methylierung die Fähigkeiten des Polyamins zur Wechselwirkung mit der Kieselsäure beeinflussen. Eine höhere Elektronendichte am Stickstoffatom wird die Eigenschaften als H-Brückenakzeptor verbessern und sollte es dem Polyamin ermöglichen, besser mit Kieselsäurespezies wechselwirken zu können.

Besonders die Gruppe um PERRY hat zahlreiche Untersuchungen zum Einfluss von Kettenlänge und Abstand der Amingruppen auf die Durchmesser der gebildeten Partikel im Verlauf der Kieselsäurekondensation durchgeführt [79, 80, 84]. Bei Einsatz kurzkettiger Lysin-Oligomere konnte ein Anwachsen der Partikeldurchmesser mit steigender Kettenlänge beobachtet werden. Beim Schritt zu makromolekularem Poly-Lysin sank der Durchmesser jedoch wieder. Lineare Polyethylenimine ergaben ebenfalls größere Partikel bei längerer Kette. Allerdings war das Partikelwachstum bis zu einer Kettenlänge von fünf Amingruppen eher langsam. Das längste der untersuchten Polyamine mit sechs Amingruppen hingegen beschleunigte das Partikelwachstum deutlich schneller und brachte viel größere Partikel hervor. Womöglich wurde erst bei diesem Amin die Grenze zur Präzipitationsaktivität erreicht. Eine weitere Studie mit Diaminen zur Bestimmung des Einflusses der Spacerlänge brachte das Ergebnis, dass bei kürzerem Spacer schneller größere Partikel gebildet werden. Bei Betrachtung der benötigten Zeit für die Bildung dieser Partikel von zehn und mehr Stunden ist aber wohl nicht von einem Präzipitationsmechanismus auszugehen, wie er bei Polyaminen auftritt.

Als nächstes werden die Reaktionen mit Polyaminen im Acetatpuffer (pH=4.7) untersucht. Die entsprechenden Messergebnisse sind in Abbildung 5.18 dargestellt. Ein acetat-gepuffertes System geliert nach etwa 30 bis 40 Stunden. Die Geschwindigkeit des Partikelwachstums ist bei niedrigerem pH-Wert ebenfalls langsamer. Ohne Einsatz von Polyamin (Abb. 5.18 b) findet ein

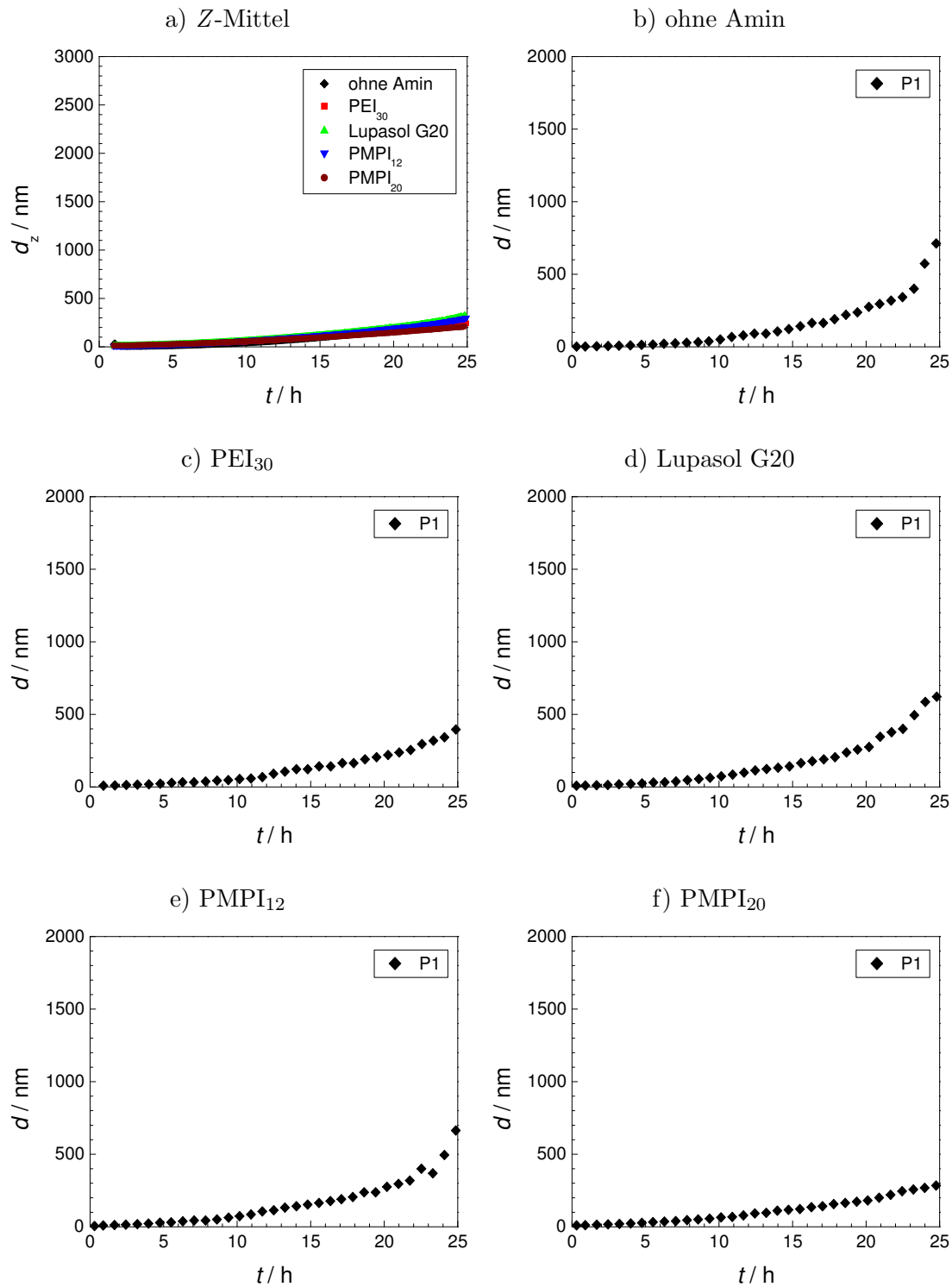


Abbildung 5.18: DLS-Ergebnisse für die Kieselsäurekondensation in Gegenwart von Polyaminen im Acetatpuffer (pH=4.7). P1: langsam wachsende Partikelpopulation; P2 (wenn vorhanden): Partikelpopulation der Polyamin-Kieselsäure-Aggregate.

Tabelle 5.5: Mittels DLS erhaltene Partikeldurchmesser im frühen Reaktionsstadium der Kieselsäurekondensation in Gegenwart von Polyaminen im Acetatpuffer. Im acetat-gepufferten System bildet sich bei Einsatz von Polyaminen kein Präzipitat. Dennoch sind bei den Reaktionen mit Polyaminen nach 18 Minuten bereits größere Partikel vorhanden als in der Reaktion ohne Amin. Da Polyamine mit geringer Molmasse durch DLS nicht erfasst werden können, stehen keine Daten aus den entsprechenden Nullmessungen zum Vergleich zur Verfügung. Angegeben sind die Durchmesser d sowie die Z -Mittel d_Z .

Polyamin	18 Minuten	
	d_Z / nm	d / nm
ohne Polyamin	-	2
PEI ₃₀	8	9
Lupasol G20	9	9
PMPI ₁₂	9	10
PMPI ₂₀	12	10

einfaches Partikelwachstum über einen Zeitraum von 25 Stunden statt. Der maximale Partikeldurchmesser beträgt etwa 800 nm. Damit ist der maximale Durchmesser nur wenig größer als bei der entsprechenden Reaktion im malonat-gepufferten System.

In Abwesenheit von mehrfach negativ geladenen Anionen ist die Fähigkeit der Polyamine, ein Präzipitat auszufällen, verschwunden. Lediglich ein langsames Partikelwachstum ist zu beobachten. Dies wird auch durch die Auftragung der Z -Mittel bewiesen (Abb. 5.18 a), in denen die Wachstumskurven aller fünf Reaktionen, inklusive der Reaktion ohne Polyamin, nahezu übereinander liegen.

Bei den Reaktionen im acetat-gepufferten System tritt ein interessantes neues Phänomen zu Tage. Der erste zuverlässige Messwert in jeder der Grafiken von Abbildung 5.18 b bis f liegt bei einer Reaktionszeit von etwa 18 Minuten. Zu dieser Zeit liegt der Partikeldurchmesser in der Reaktion ohne Polyamin bei nur zwei Nanometern. Bei allen Reaktionen mit Polyaminen liegt der Durchmesser zur selben Zeit bereits deutlich über diesem Wert. Tabelle 5.5 enthält eine Auflistung der gemessenen Durchmesser. Aufgrund des schlechten Streukontrastes sind die Polyamine allein in Lösung nicht nachweisbar. Daher stehen für einen Größenvergleich mit den Partikeln bei einer Reaktionszeit von 18 Minuten Daten der reinen Polyaminlösungen nicht zur Verfügung. Die gemessenen Silicapartikel liegen nach einer Reaktionszeit von 18 Minuten in einem Größenbereich zwischen acht und zwölf Nanometern. Diese Beobachtung lässt darauf schließen, dass die Polyamine im acetat-gepufferten System doch nicht inaktiv sind. Vielmehr ist zu vermuten, dass Polyamine stets eine hohe Affinität zu Kieselsäure aufweisen. In diesem Fall des acetat-gepufferten Systems werden wahrscheinlich lediglich einzelne Polyaminmoleküle von Sili-

ca eingeschlossen. Durch das Fehlen der mehrfach negativ geladenen Anionen können sich die Polyaminmoleküle nicht zu großen Aggregaten verbinden. Im malonat-gepufferten System sind es diese Aggregate, die durch die Kieselsäure mineralisiert werden und das Präzipitat bilden. Aufgrund der fehlenden Vernetzung können sich im acetat-gepufferten System jedoch lediglich sehr kleine Partikel bilden, die nicht groß genug sind, um als Präzipitat aus der Lösung zu fallen. Stattdessen wirken diese kleinen Partikel als Nukleationskeime für die im Überschuss vorhandene Kieselsäure. Im Anschluss an die schnelle Bildung der kleineren Partikel findet daher nur noch ein langsames Wachstum dieser Partikel statt, wie es in Abbildung 5.18 zu beobachten ist.

5.3.2 Partikelbildung und -wachstum in Gegenwart von Polymeren mit verschiedenen funktionellen Gruppen

Im Gegensatz zu den Reaktionen mit den deutlich kleineren Polyaminen ist bei Einsatz der Polymere von Beginn an eine Partikelpopulation in der Reaktionslösung nachweisbar. Die Polymere besitzen zwar als organische Verbindungen den gleichen Streukontrast wie die Polyamine, durch ihren höheren Polymerisationsgrad und den damit einhergehenden größeren Durchmesser aber werden die Moleküle beobachtbar. Zur Untersuchung des Einflusses des pH-Wertes auf die Polymerkonformation dient eine Titration der Polymerlösung und die anschließende Vermessung mit dynamischer Lichtstreuung. Abbildung 5.19 zeigt die Durchmesser der Polymere in Abhängigkeit vom pH-Wert der Lösung.

Für keines der untersuchten Polymere lässt sich ein Zusammenhang zwischen dem mit der DLS bestimmten hydrodynamischen Durchmesser und dem pH-Wert nachweisen. Für die unpro-

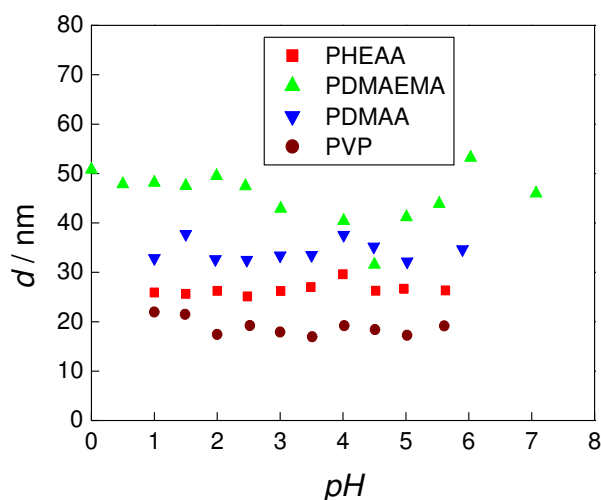


Abbildung 5.19: Abhängigkeit der Moleküldurchmesser der Polymere vom pH-Wert. Tatsächlich zeigt keines der Polymere eine systematische Änderung seiner Größe. Selbst PDMAEMA mit protonierbaren Amingruppen weist lediglich eine etwas stärkere Schwankung in den bestimmten Durchmessern auf.

tonierbaren Polymere ist dies nicht besonders verwunderlich. PDMAEMA zeigt jedoch ebenfalls keine gerichtete Änderung des Durchmessers bei Variation des pH-Wertes. Da die Protonierung des Polymers schnell abläuft, die anschließende Konformationsänderung jedoch langsam ist, muss die Messung der Moleküldurchmesser mit ausreichendem Zeitabstand vorgenommen werden. Die Messungen wurden deshalb direkt nach der Präparation der Lösung durchgeführt und 24 Stunden danach wiederholt. Es lassen sich jedoch keine systematischen Veränderungen mit zunehmender Wartezeit beobachten. Im Fall des PDMAEMA fällt auf, dass die Schwankungen der Messwerte gerade im pH-Bereich zwischen 4 und 6 stärker ausgeprägt sind als bei den anderen Polymeren. Es könnte vermutet werden, dass der besonders kleine Durchmesser des PDMAEMA bei einem pH-Wert von 4.5 auf den isoelektrischen Punkt des Polymers zurückzuführen ist, an dem das Molekül aufgrund fehlender Ladungen kollabiert. Dies kann jedoch nicht der Fall sein, da der isoelektrische Punkt des basischen Polymers bei einem pH-Wert von über 7 zu erwarten ist. Möglicherweise ist auch die hier verwendete Messmethode für diese Untersuchung nicht empfindlich genug beziehungsweise nicht wirklich geeignet. Mit der dynamischen Lichtstreuung werden isotrop gemittelte hydrodynamische Durchmesser erhalten. Methoden wie die statische Lichtstreuung oder die RÖNTGEN-Kleinwinkelstreuung erlauben es hingegen auch, anisotrope Partikelgestalten zu bestimmen. Dies könnte hier von Nutzen sein.

Nach der Untersuchung der Polymere soll nun das Partikelwachstum während der Kieselsäurekondensation betrachtet werden. Die Abbildungen 5.20 und 5.21 zeigen das Präzipitationsverhalten der Polymere im malonat-gepufferten System.

Die Reaktion unter Einfluss von PHEAA (siehe Abb. 5.20 a) zeigt ausschliesslich langsames Partikelwachstum. Es ist keine Aggregationsaktivität beobachtbar. Das aminfunktionalisierte PDMAEMA, beziehungsweise das kürzere kPDMAEMA, führen hingegen zu Polymer-Kieselsäure-Aggregaten. Die Durchmesser dieser Aggregate liegen bei ca. 1100 nm, respektive bei 1300 nm. Auch die drei Polyamide PDMAA, PVP und PMEAA weisen eine Aggregationsaktivität auf. Im Fall der Polyamide sind sogar besonders große Durchmesser zu beobachten, welche im Bereich zwischen 2200 und 3000 nm liegen.

In den Reaktionen unter Einfluss der Copolymere findet stets eine Präzipitation statt, da in jedem Copolymer ein Anteil aktiver Gruppen vorhanden ist. PHEAA/PDMAA bildet mit ca. 2700 nm sehr große Partikel, ähnlich wie reines PDMAA. Bei PHEAA/PDMAEMA bilden sich hingegen Partikel um 700 nm aus. Damit weisen sie einen Durchmesser auf, wie er eher bei Einsatz von PDMAEMA erhalten wird. Die gleiche Größenordnung wird auch bei Einsatz des Copolymers PDMAEMA/PDMAA erreicht. Bei den Copolymeren scheint also der DMAEMA-Anteil einen dominanteren Einfluss auszuüben als der DMAA- oder der HEAA-Anteil. Auch im Terpolymer ist der Einfluss der Aminfunktion offenbar der dominante. Die Partikeldurchmesser liegen hier ebenfalls bei etwa 1000 nm. Auch während der Präzipitationsexperimente konnte bereits festgestellt werden, dass sich die Morphologie der Präzipitate, welche unter dem Einfluss

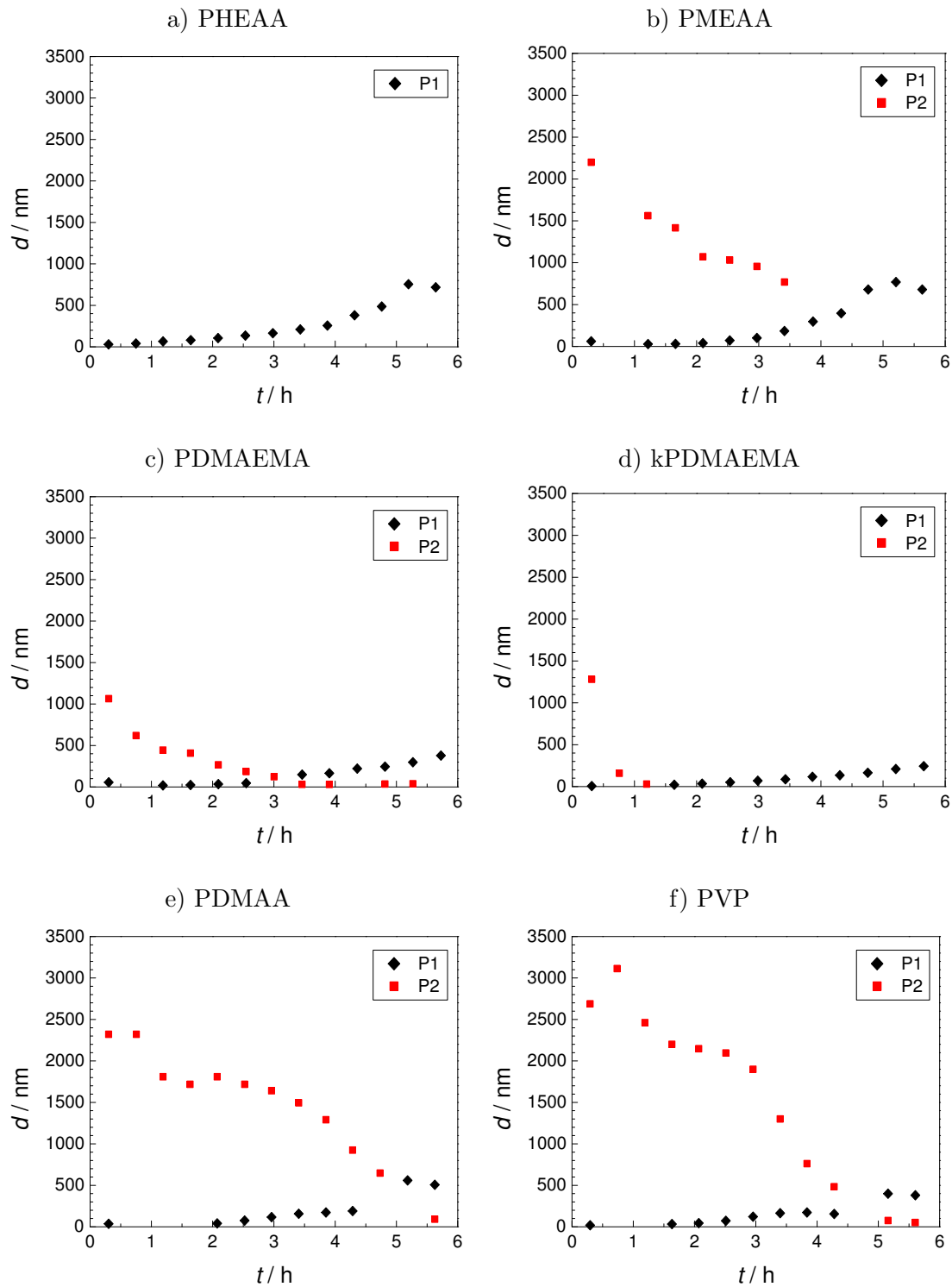


Abbildung 5.20: DLS-Ergebnisse für die Kieselsäurekondensation in Gegenwart von Homopolymeren im Malonatpuffer (pH=5.5). P1: langsam wachsende Partikelpopulation; P2 (wenn vorhanden): Partikelpopulation der Polymer-Kieselsäure-Aggregate.

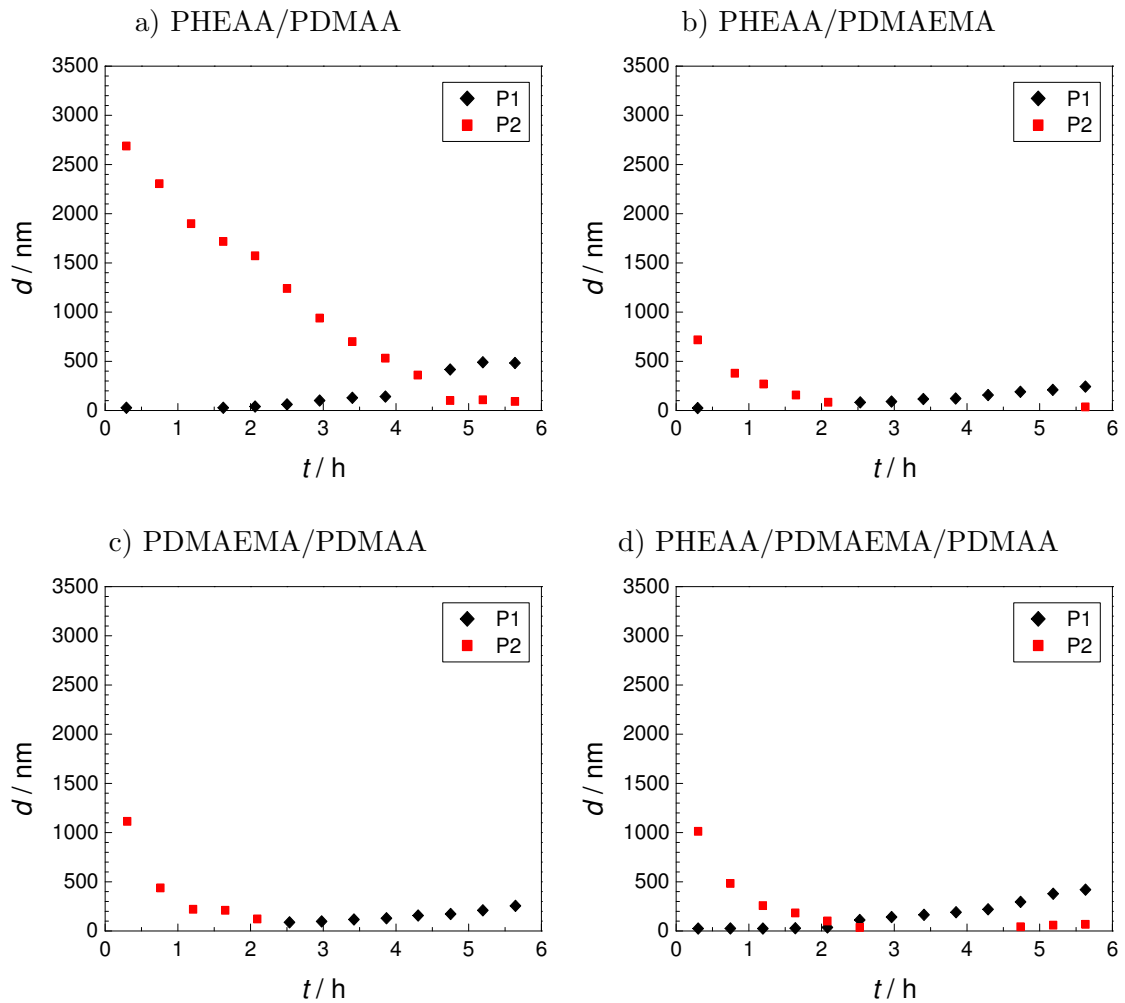


Abbildung 5.21: DLS-Ergebnisse für die Kieselsäurekondensation in Gegenwart von Copolymeren im Malonatpuffer (pH=5.5). P1: langsam wachsende Partikelpopulation; P2 (wenn vorhanden): Partikelpopulation der Polymer-Kieselsäure-Aggregate.

DMAEMA-enthaltender Polymere entstehen, ähnelt, sich aber von der Morphologie der Präzipitate aus Reaktionen mit anderen Additiven unterscheidet.

Durch den Wechsel zum acetat-gepufferten System zeigen sich einige Änderungen im Verhalten der Polymere (siehe Abbildung 5.22). Während PHEAA nach wie vor inaktiv ist, zeigt nun auch PDMAEMA keinerlei Aggregationsaktivität mehr. Dies ist auf das Fehlen der mehrfach negativ geladenen Anionen zurückzuführen. Die Polyamide PDMAA, PVP und PMEAA zeigen ein Verhalten, das auch schon während der Präzipitationsexperimente beobachtet werden konnte. Während Polyamine ohne mehrfach negativ geladene Anionen ihre Aktivität verlieren, bildet sich in Anwesenheit der Polyamide auch im Acetatpuffer ein Präzipitat. Die beobachteten Durchmesser scheinen mit 1300 bis 1900 nm etwas kleiner zu sein als im malonat-gepufferten

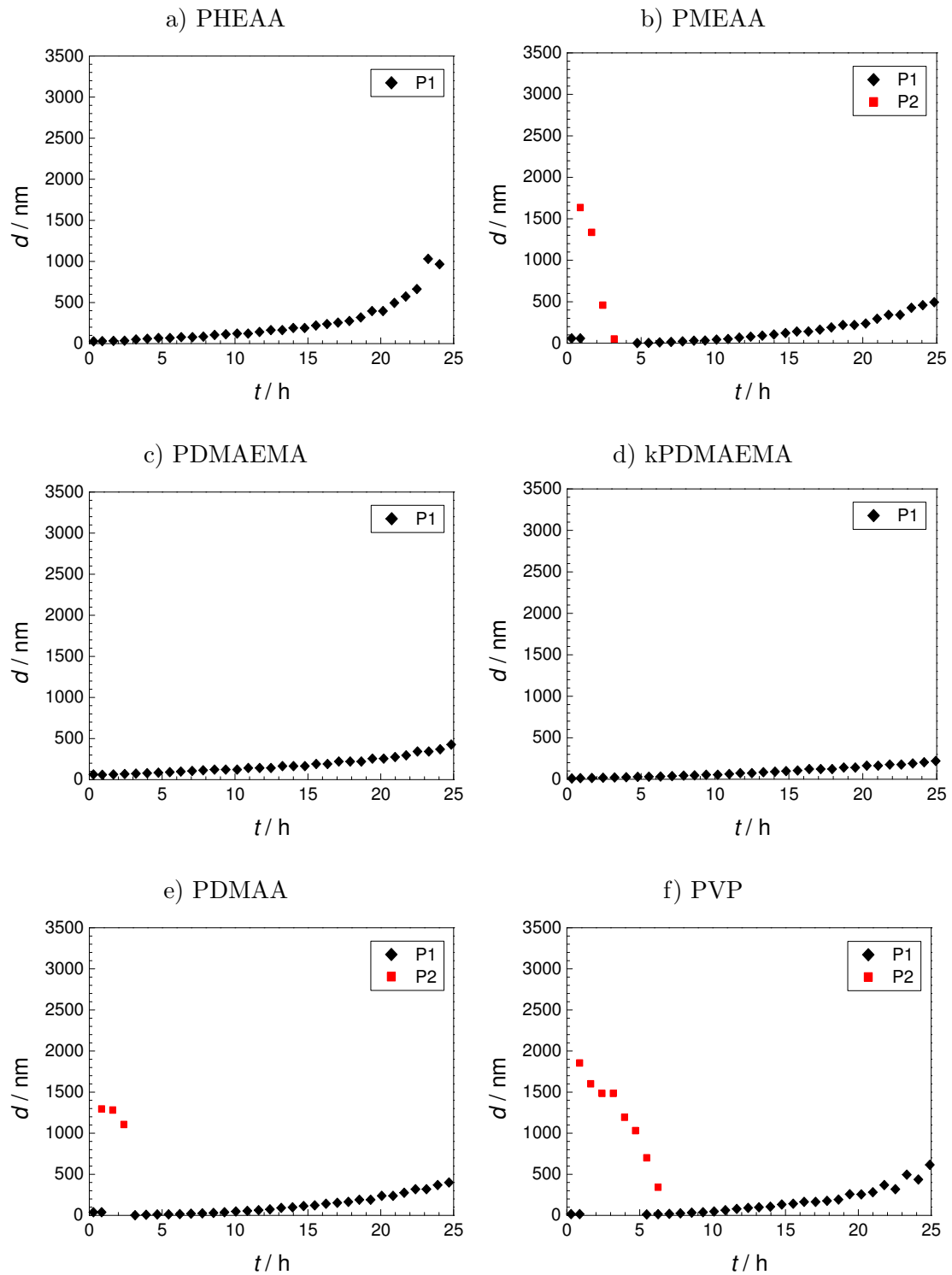


Abbildung 5.22: DLS-Ergebnisse für die Kieselsäurekondensation in Gegenwart von Homopolymeren im Acetatpuffer (pH=4.7). P1: langsam wachsende Partikelpopulation; P2 (wenn vorhanden): Partikelpopulation der Polymer-Kieselsäure-Aggregate.

Tabelle 5.6: Mittels DLS erhaltene Partikeldurchmesser im frühen Reaktionsstadium der Kieselsäurekondensation in Gegenwart von Polymeren im Acetatpuffer. Die nach einer Reaktionszeit von 18 Minuten erhaltenen Partikeldurchmesser stimmen gut mit den Werten aus den Nullmessungen, in denen reine Polymerlösungen vermessen wurden, überein. Angegeben sind die Durchmesser d sowie die Z -Mittel d_Z .

Polymer	Nullmessung		18 Minuten	
	d_Z / nm	d / nm	d_Z / nm	d / nm
ohne Polymer	-	-	-	2
PHEAA	26	32	30	28
PDMAEMA	49	73	54	63
kPDMAEMA	12	7	12	9
PDMAA	33	42	42	38
PVP	17	17	18	16
PMEAA	44	59	49	59

System. Der Präzipitationsmechanismus ist im Fall der Polyamide womöglich ein anderer als bei den Polyaminen, da zum einen keine besonderen Anionen zur Präzipitation benötigt werden und zum anderen deutlich größere Partikel gebildet werden.

Im Fall des PDMAEMA sind hier analog zu den Reaktionen mit Polyaminen im Acetatpuffer nach kurzer Reaktionszeit Partikel zu beobachten, die deutlich größer sind als jene, die in der Reaktion ohne Additiv beobachtet werden. Auch hier kann angenommen werden, dass die einzelnen PDMAEMA-Moleküle mit Silica ausgefüllt werden und dann als Kondensationskeime für die überschüssige Kieselsäure in der Lösung wirken. Da im Gegensatz zu den Polyaminen die hier betrachteten Polymermoleküle mit der dynamischen Lichtstreuung gut zu beobachten sind, ist nun ein Vergleich zwischen den Größen der PDMAEMA-Moleküle und der gebildeten Polymer-Kieselsäure-Aggregate möglich. Tabelle 5.6 zeigt, dass sich die Partikeldurchmesser in der Nullmessung mit PDMAEMA und die Durchmesser der Partikel in der Reaktion nach einer Zeit von 18 Minuten sehr ähneln. Dies gilt für alle untersuchten Polymere. Bei den Reaktionen mit Polyamiden ist dabei zu erwähnen, dass nach 18 Minuten der Präzipitationsvorgang noch nicht eingesetzt hat. Bald darauf beginnt allerdings die Bildung der Polymer-Kieselsäure-Aggregate, und die Durchmesser wachsen rasant.

Die Entwicklung der Streuintensitäten beweist, dass während der Reaktion mit PDMAEMA nicht nur die Polymermoleküle beobachtet werden, sondern dass diese auch tatsächlich durch Kieselsäure mineralisiert werden (siehe Abbildung 5.23). Während der Partikeldurchmesser in den frühen Stadien der Reaktion nahezu konstant bleibt, nimmt die gemessene Streuintensität der Partikel plötzlich zu. Dies lässt nur den Schluss zu, dass die Polymermoleküle mineralisiert

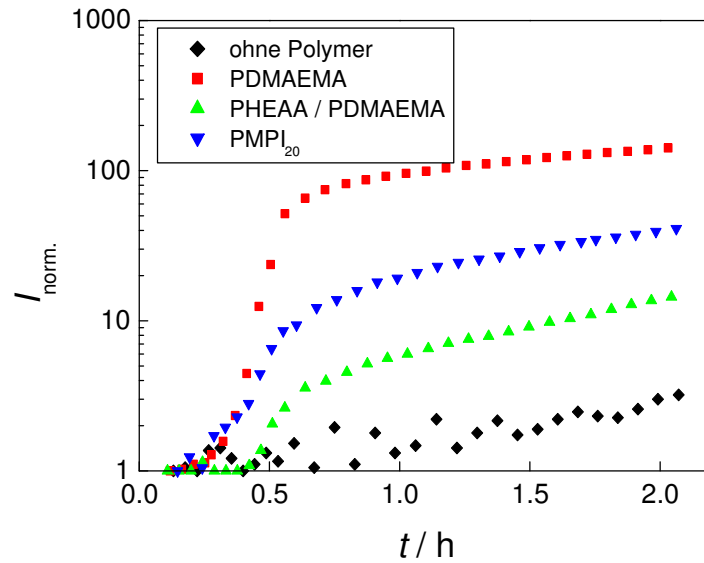


Abbildung 5.23: Normierte Streuintensität bei den DLS-Messungen der Kieselsäurekondensation in Gegenwart von aggregationsaktiven Additiven. Die Kondensationsreaktionen finden im acetat-gepufferten System in Abwesenheit mehrfach negativ geladener Anionen statt. Der starke Anstieg der Streuintensität bei konstantem Partikeldurchmesser beweist die Aktivität des Amins, da er nur von der Erhöhung des Streukontrastes während der Bildung von Polyamin-Kieselsäure-Aggregaten herrühren kann. Durch den Austausch von DMAEMA-Gruppen gegen HEAA-Gruppen im Copolymer sinkt die erreichte Streuintensität, die Aktivität nimmt ab.

werden, denn Silicapartikel besitzen einen deutlich höheren Streukontrast. Dies beweist eindeutig, dass Aminmoleküle auch in Abwesenheit von mehrfach negativ geladenen Anionen eine hohe Affinität zu Kieselsäure aufweisen. Nach etwa 20 Minuten beginnt die Intensität stark anzusteigen, was die Mineralisierung der Polymermoleküle anzeigt. Es kann ebenfalls festgestellt werden, dass der Einsatz eines Copolymers, welches DMAEMA enthält, einen deutlich schwächeren Intensitätsanstieg zur Folge hat als der Einsatz von reinem PDMAEMA. Dies kann zum einen auf eine verringerte Aktivität des Polymers zurückzuführen sein, da nun die Zahl der aktiven Gruppen halbiert ist. Die geringere Streuintensität kann aber auch durch den geringeren Moleküldurchmesser des Copolymers hervorgerufen werden. Während PDMAEMA einen Durchmesser von 50 bis 70 nm aufweist, ist das Copolymer nur etwa 25 nm groß. Vermutlich tragen beide Faktoren zu dem geringeren Anstieg der Streuintensität bei. Die Steigerung der Streuintensität bei Einsatz des linearen Polyamins PMPI₂₀ ist ebenfalls dargestellt. Obwohl die Polyaminmoleküle viel kleiner sind als die Moleküle des Copolymers, ist die Steigerung der Streuintensität höher. Daraus lässt sich folgern, dass die Dichte der Amingruppen im Gegensatz zum Durchmesser des Aminmoleküls einen größeren Einfluss auf die Änderung der Streuintensität besitzt.

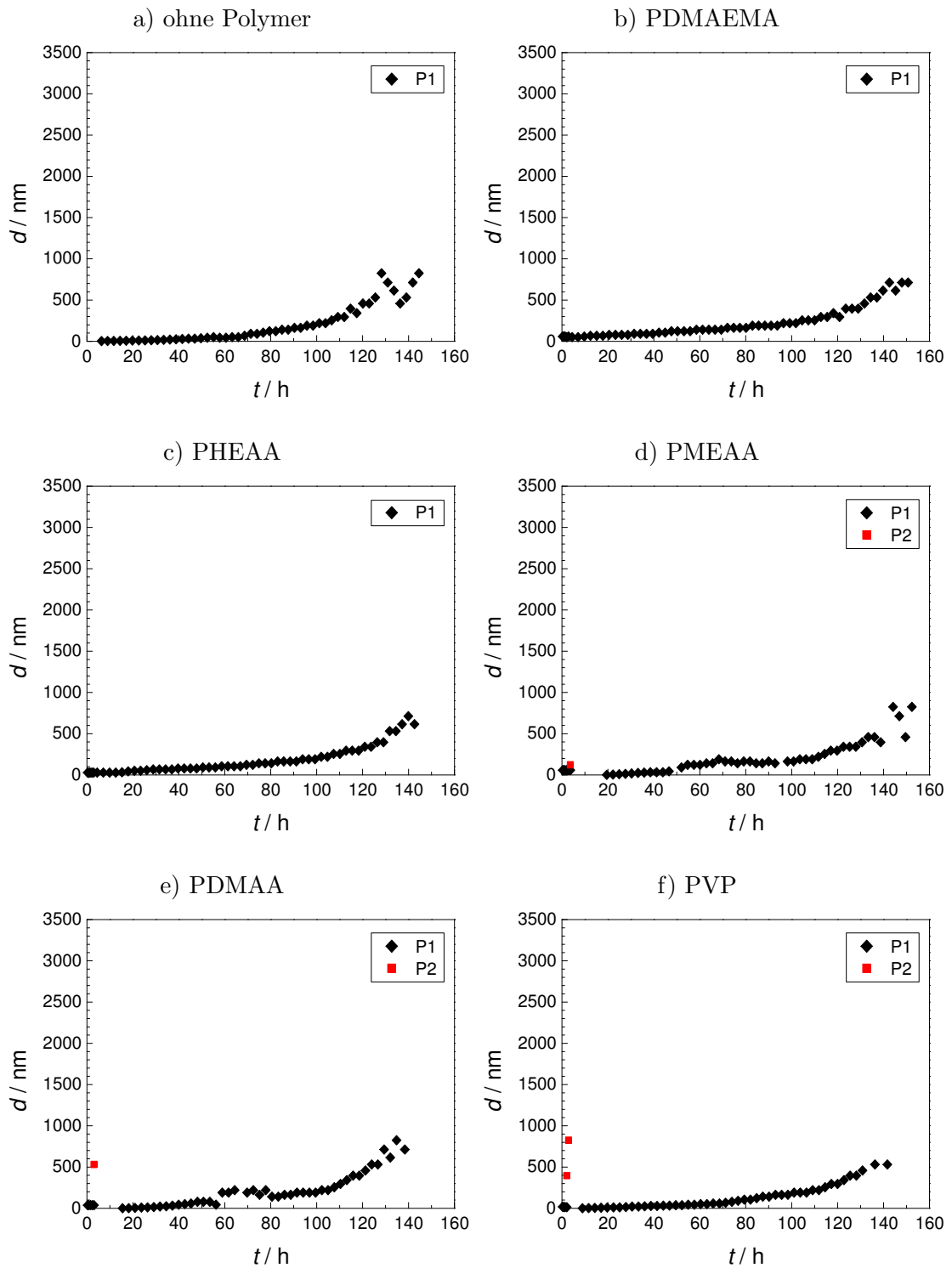


Abbildung 5.24: DLS-Ergebnisse für die Kieselsäurekondensation in Gegenwart von Homopolymeren im Glykolatpuffer (pH=3.7). P1: langsam wachsende Partikelpopulation; P2 (wenn vorhanden): Partikelpopulation der Polymer-Kieselsäure-Aggregate.

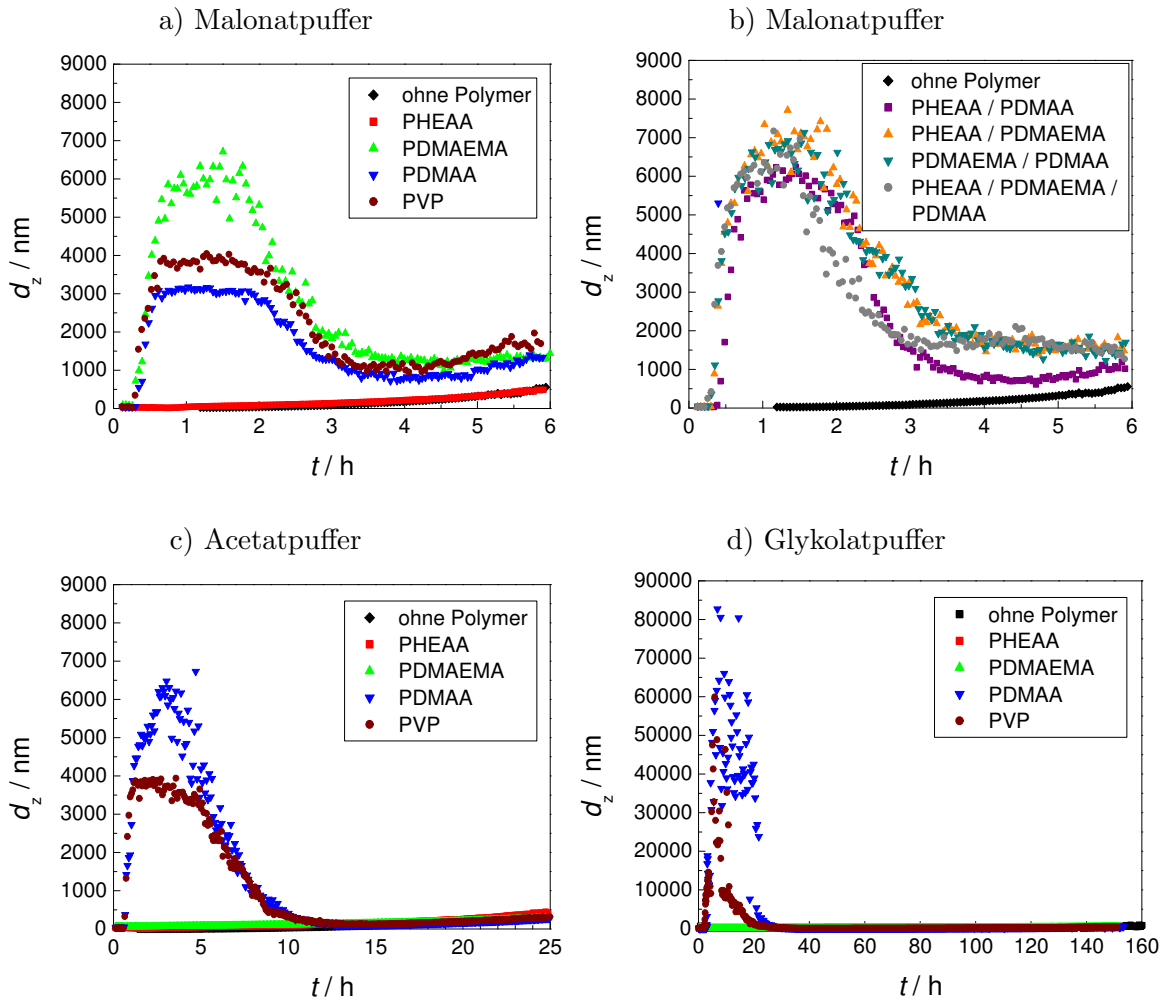


Abbildung 5.25: Z-Mittel während der Kieselsäurekondensation in Gegenwart von Polymeren.

Abbildung 5.24 zeigt die Ergebnisse der Messungen im glykolat-gepufferten System ($\text{pH}=3.7$). Die Reaktionen verlaufen noch langsamer als in den acetat-gepufferten Systemen. Die Gelzeit liegt nun bei über 168 Stunden. Der größte beobachtete Durchmesser bei der Reaktion ohne Additiv ist mit etwa 850 nm gegenüber den Reaktionen bei höherem pH -Wert wieder leicht gestiegen. Während die Polymere ihr Präzipitationsverhalten im Vergleich zum Acetatpuffer nicht verändert haben, zeigt sich jedoch, dass sich die Partikeldurchmesser der Aggregate nochmals gegenüber den in den beiden anderen Puffersystemen beobachteten verringert haben. Die Abbildungen 5.24 d bis f lassen vermuten, dass die Partikel nun kleiner sind als 500 bis 800 nm. Somit scheint eine Verringerung des pH -Wertes zu einer Verkleinerung der gebildeten Polymer-Kieselsäure-Aggregate zu führen, wenn die Aggregation durch ein Polyamid ausgelöst wird. In Abbildung 5.25 sind die Z-Mittel während der Reaktionen mit Polymeren in allen drei Puffersystemen dargestellt. Tabelle 5.7 enthält die Zahlenwerte der Durchmesser. Für die Reaktionen mit

Tabelle 5.7: Mittels DLS erhaltene Partikeldurchmesser der Polymer-Kieselsäure-Aggregate bei Einsatz aktiver Polymere. Die Zahlenwerte der Durchmesser d wurden aus den Abbildungen 5.20, 5.21, 5.22 und 5.24 entnommen. Die Werte der Z -Mittel d_z wurden durch Mittelung der Messwerte aus den Plateaus in Abbildung 5.25 erhalten.

Polymer	Malonatpuffer		Acetatpuffer		Glykolatpuffer	
	d_z / nm	d / nm	d_z / nm	d / nm	d_z / nm	d / nm
PDMAEMA	5600	1100	—	—	—	—
kPDMAEMA	9000	1300	—	—	—	—
PDMAA	3100	2300	5000	1300	55000	500
PVP	3700	2700	3800	1900	38000	800
PMEAA	4700	2200	7000	1600	75000	100
PHEAA/PDMAA	5300	2700	—	—	—	—
PHEAA/PDMAEMA	6200	700	—	—	—	—
PDMAEMA/PDMAA	6100	1100	—	—	—	—
PHEAA/PDMAEMA/PDMAA	6000	1000	—	—	—	—

PDMAA ergibt sich nun ein völlig anderes Bild. Die Plateaus der Polymer-Kieselsäure-Aggregate liegen bei Einsatz des Malonatpuffers bei 3100 nm. Die entsprechenden Reaktionen im Acetat- und im Glykolatpuffer zeigen Durchmesser von 5000 und von über 50000 nm. Auch die Reaktionen in Gegenwart von PVP deuten diesen Trend an. Es ergibt sich in Wirklichkeit also eine dramatische Vergrößerung der Partikel, wenn der pH-Wert des Reaktionssystems sinkt. Die Diskrepanz zwischen den Beobachtungen der einzelnen Partikelpopulationen d und der Z -Mittel d_z erklärt sich dadurch, dass bei der Bestimmung der einzelnen Partikelpopulationen Durchmesser über 6000 nm vom DLS-Gerät nicht berücksichtigt werden. Daher werden nur wenige Werte zu Beginn der Reaktion erhalten, wenn die Partikel noch klein genug sind (Abbildung 5.24 d bis f). Nach Überschreiten der Nachweisgrenze kann das Wachstum dieser Partikel nur noch anhand der Z -Mittel verfolgt werden.

Zusätzliche Informationen über den Vorgang der Präzipitation können durch die Auswertung von Zeta-Potential-Messungen erhalten werden. Die Auftragungen des Zeta-Potentials gegen die Reaktionszeit sind für einige Reaktionen mit Polymeren in Abbildung 5.26 zu sehen. Da für die Bestimmung des Zeta-Potentials eine stärkere Streuintensität erforderlich ist als zur Bestimmung der Partikeldurchmesser, können die Reaktionen nicht von Beginn an verfolgt werden. Erst nahe dem Zeitpunkt der Präzipitation werden verlässliche Werte erhalten.

Zunächst werden die Reaktionen im Malonatpuffer betrachtet. Ohne Einsatz eines Polymers findet keine Präzipitation statt. Aufgrund des langsamen Partikelwachstums kann erst nach ei-

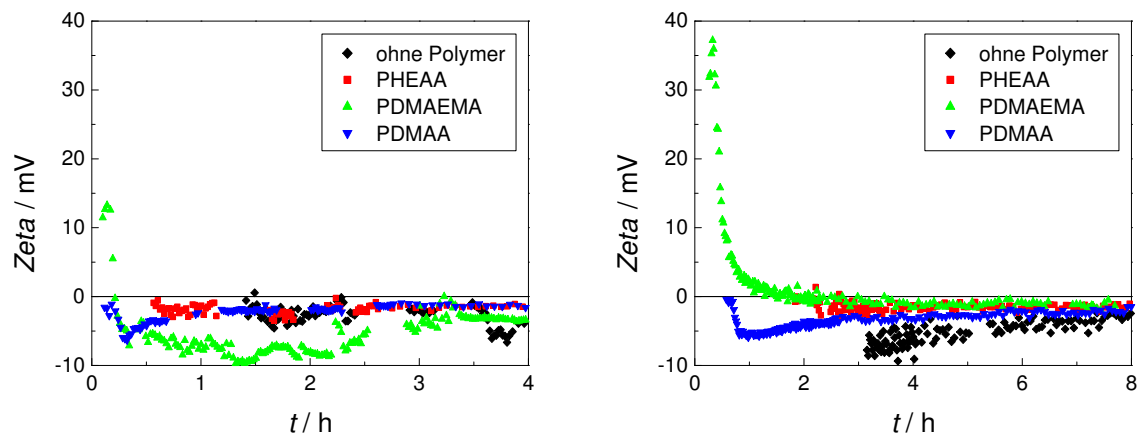


Abbildung 5.26: Messungen des Zeta-Potentials während der Kieselsäurekondensation in Gegenwart von Polymeren. Links: Malonatpuffer; rechts: Acetatpuffer.

nem Zeitraum von 90 Minuten das Potential der Silicapartikel bestimmt werden. Trotz starker Schwankungen hält sich das Potential im Mittel bei etwa -2 mV. Ein schwach negatives Potential wird für Partikel mit partiell deprotonierten OH-Gruppen auch erwartet. Die Reaktion mit PHEAA zeigt ebenfalls ein konstantes Potential von -2 mV. Bei Einsatz des Polymers kann das Potential jedoch bereits nach 30 Minuten gemessen werden. Die PHEAA-Moleküle sind selber ungeladen, fungieren womöglich aber als Kondensationskeime in der Lösung, so dass die Partikelbildung beschleunigt wird. PDMAEMA besitzt protonierbare Amingruppen. Daher besitzen die Polymermoleküle ein positives Potential von in diesem Fall etwa $+13$ mV. Schon kurz nach den ersten Messungen beginnt das Potential schnell zu sinken und fällt in den negativen Bereich. Dies zeigt eine Umpolung der Partikel an, die mehr und mehr Silica enthalten und so eine Oberfläche von deprotonierbaren OH-Gruppen erhalten. Da es sich bei dem durch PDMAEMA verursachten Präzipitat um einen sehr voluminösen Niederschlag handelt, wird die Messung nach der Präzipitation beeinträchtigt, so dass die Messwerte stark schwanken. Die erhaltenen Werte reichen von -4 bis -9 mV. PDMAA weist keine geladenen Gruppen auf. Daher beginnt die Messung bei etwa 0 mV. Während der Präzipitation fällt das Potential auf -7 mV, was die Bildung der Silicapartikel anzeigt. Das feine Präzipitat setzt sich ab, und in der Lösung verbleiben lediglich die kleinen Partikel, welche durch Autonukleation der überschüssigen Kieselsäure entstehen. Somit nähert sich das Potential mit der Zeit wieder dem Wert von -2 mV, der auch in der Reaktion ohne Polymer gemessen werden kann.

Im Acetatpuffer ergeben sich bei den Reaktionen ohne Polymer, mit PHEAA und mit PDMAA keine qualitativen Unterschiede zum malonat-gepufferten System. Die Reaktionen verlaufen lediglich langsamer. Die Reaktion ohne Polymer kann ab drei Stunden, die Reaktion mit PHEAA ab zwei Stunden verfolgt werden. Die ersten erhaltenen Messwerte weisen eine höhere Streuung

auf als im Malonatpuffer. Die Streuung nimmt jedoch im Verlauf der Reaktion ab. Gleichzeitig nähern sich die Potentiale dem Wert von -2 mV an, der schon in den entsprechenden Reaktionen im malonat-gepufferten System gefunden wurde. Die Senkung des pH-Wertes hat hier also keinen beobachtbaren Einfluss auf die Oberflächenladung der Silicapartikel. Nur das Potential des Systems mit dem im Acetatpuffer nicht mehr präzipitierenden PDMAEMA verläuft nun anders. Bei dem niedrigeren pH-Wert des Acetatpuffers ist der Grad der Protonierung des Polymermoleküls und damit auch das Potential höher. Es steigt auf Werte im Bereich von $+30$ mV bis $+40$ mV. Etwa zu dem Zeitpunkt, an dem die Steigerung der Streuintensität beobachtet wird (siehe Abbildung 5.23), fällt das Potential steil ab. Es fällt jedoch nicht bis auf -9 mV, sondern lediglich auf -2 mV. Dies ist ein erneuter Beleg dafür, dass auch die separat vorliegenden und nicht durch multivalente Anionen vernetzten PDMAEMA-Moleküle schnell von Silica umhüllt werden und somit kleine Silicapartikel ausbilden. Diese Partikel weisen ein schwach negatives Zeta-Potential auf, wie es auch durch Autonukleation entstandene Silicapartikel besitzen.

5.3.3 Einfluss der Polyaminkonzentration auf Partikelbildung und -wachstum

Einige Messungen, die mit variiertter Konzentration von Lupasol G20 durchgeführt wurden, erbrachten keine brauchbaren Ergebnisse. Wie durch die Präzipitationsexperimente bereits bekannt ist, führt eine Erhöhung der Polyaminkonzentration auch zu einer erhöhten Präzipitatemenge. Dadurch wird eine starke Streuung des Laserstrahls bewirkt, was zu großen Messfehlern führt. Bereits bei einer Erhöhung der Polyaminkonzentration auf $c_N = 3.2$ mM können keine zuverlässigen Messwerte mehr erhalten werden.

5.3.4 Einfluss der Phosphatkonzentration auf Partikelbildung und -wachstum

Im folgenden Abschnitt wird der Einfluss der Phosphationenkonzentration auf die Aggregatbildung während der Kieselsäurekondensation in Gegenwart von PMPI_{20} in einer Konzentration von $c_N = 2.3$ mM untersucht. Bei Verwendung des Acetatpuffers sind die Phosphationen die einzigen mehrfach negativ geladenen Ionen in der Reaktionslösung. Abbildung 5.27 zeigt den Verlauf der Z-Mittel in Abhängigkeit von der Reaktionszeit. Es kann die Bildung der Polyamin-Kieselsäure-Aggregate als schnelles Partikelwachstum nach etwa 40 Minuten beobachtet werden.

Eine höhere Phosphatkonzentration führt zu Aggregaten mit größeren Durchmessern. Eine Phosphatkonzentration von 10 mM reicht scheinbar noch nicht aus, um gegenüber einer Reaktion ohne Phosphatzusatz deutlich größere Partikel zu erhalten. Bei einer Phosphatkonzentration von 20 und 25 mM ist aber ein deutlicher Anstieg der Partikeldurchmesser auf ein Plateau zu erkennen, was die Bildung eines Präzipitates anzeigt. Erst nach einiger Zeit sinken die gemessenen Durchmesser aufgrund von Sedimentation der Aggregate wieder ab. Je größer die Partikel sind, desto kürzer ist das Plateau zu beobachten, da die Sedimentation größerer Partikel schneller abläuft.

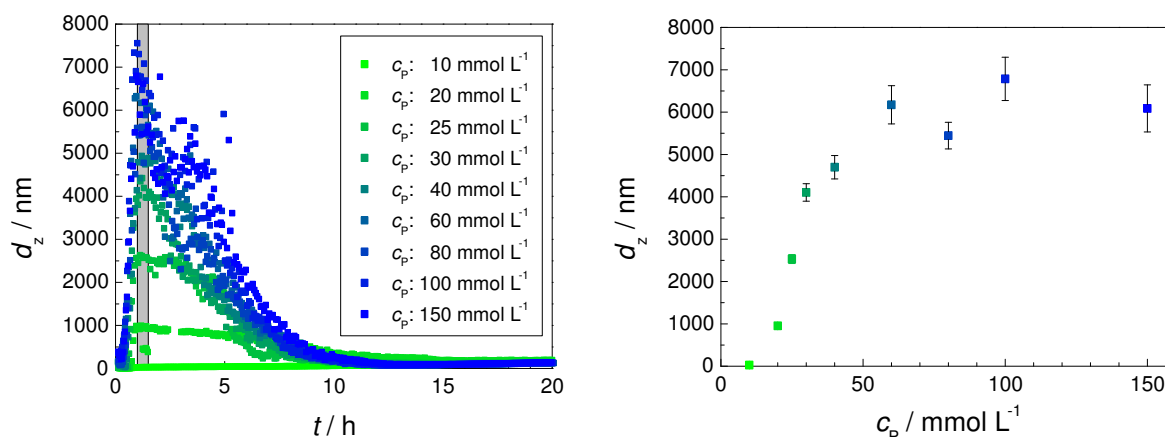


Abbildung 5.27: DLS-Ergebnisse für die Kieselsäurekondensation bei unterschiedlichen Phosphatkonzentrationen. Links: Auftragung der Z -Mittel gegen die Reaktionszeit für unterschiedliche Phosphatkonzentrationen; rechts: Auftragung der Z -Mittel gegen die Phosphatkonzentration. Die Werte der rechten Grafik entsprechen dem Durchschnitt der gemessenen Z -Mittel zwischen einer Reaktionszeit von 60 und 90 Minuten (grau hinterlegter Bereich in der linken Grafik). Die Fehlerbalken werden aus der Standardabweichung dieser Werte erhalten.

Um die Partikeldurchmesser der Aggregate zu bestimmen, werden die Durchmesser zwischen einer Reaktionszeit von 60 und 90 Minuten gemittelt und gegen die jeweilige Phosphationenkonzentration aufgetragen (siehe Abbildung 5.27). Es ist eine klare Abhängigkeit der Partikelgröße von der Phosphatkonzentration zu beobachten. Die Kurve, welche durch den Ursprung verläuft, besitzt eine S-förmige Gestalt. Bei einer Konzentration von 60 mM wird ein Plateau erreicht. Die Durchmesser der Partikel steigen dann durch weitere Zugabe von Phosphat nicht mehr weiter an.

Es kann also gezeigt werden, dass die Größe der gebildeten Partikel von der Konzentration mehrfach negativ geladener Anionen abhängt. Während sowohl bei den Präzipitationsexperimenten als auch bei den kinetischen Untersuchungen kein Einfluss der Phosphatkonzentration festgestellt wurde, zeigt sich nun ein Ansteigen der Durchmesser der Polyamin-Kieselsäure-Aggregate mit zunehmender Phosphatkonzentration. Dieses Ergebnis wird durch eine Studie von LUTZ et al. bestätigt, in der die Durchmesser von Polyallylamin-Aggregaten in Abhängigkeit von der vorherrschenden Phosphatkonzentration mit dynamischer Lichtstreuung vermessen wurden [90]. Auch dort wurden bei höherer Konzentration größere Aggregate festgestellt. In Verbindung mit den hier gefundenen Ergebnissen kann gefolgert werden, dass Phosphat keinen Einfluss auf die Kondensationsreaktion besitzt, dafür allerdings die Größe der Polyamin-Aggregate einstellt. Da diese im Verlauf der Kondensationsreaktion mit Silica ausgefüllt werden, hängt auch der Durchmesser der Kondensationsprodukte von der Phosphatkonzentration ab.

5.4 Morphologische Untersuchungen der Präzipitate

5.4.1 Einfluss verschiedener Polyamine auf die Morphologie der Präzipitate

Die Abbildungen 5.28 bis 5.31 zeigen rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen der Präzipitate, welche durch den Einsatz der linearen Polyamine in malonat-gepufferten Systemen erhalten werden. In allen Fällen, in denen ein Präzipitat isoliert werden konnte, sind Silicapartikel mit sphärischer Morphologie zu beobachten. In Tabelle 5.8 sind die mittleren Partikeldurchmesser angegeben. Diese sind durch Ausmessen der einzelnen Partikel in den REM-Aufnahmen zugänglich. Jeweils etwa 100 Primärpartikel werden für diesen Zweck vermessen. Auf diese Weise wird eine Verteilungskurve der Partikeldurchmesser erhalten. Zur Beurteilung der Monodispersität des Systems ist daher zusätzlich die Halbwertsbreite der Verteilungen angegeben.

Da lediglich die Werte von vier Präzipitaten vorliegen und die sich ergebenden Unterschiede nur sehr schwach ausgebildet sind, lässt sich ein Einfluss der Polyaminstruktur, wie zum Beispiel Kettenlänge oder Methylierung, auf die Partikeldurchmesser nicht nachweisen. Die Mittel der Partikeldurchmesser liegen zwischen 470 und 670 nm. Die Halbwertsbreite beträgt, außer im Fall des PMPI_{12} , um die 100 bis 200 nm. Auch aufgrund dieser Fehlerbreite sollten aus den vorliegenden Ergebnissen keine Trends gedeutet werden.

Eine genauere Betrachtung der REM-Aufnahmen enthüllt interessante strukturelle Besonderheiten der Präzipitate. Besonders im Fall des PMPI_{12} (Abbildung 5.30), aber auch des PPI_{20} (Abbildung 5.29), ist zu erkennen, dass die Partikel eine sehr raue Oberfläche besitzen. Es scheint, als wäre die Oberfläche der betroffenen Partikel mit einer Vielzahl sehr kleiner Partikel überzogen. Eine mögliche Erklärung hierfür wäre, dass aus den sich bildenden Partikeln Teile der Polyaminketten herausragen. Diese könnten dann durch Kieselsäure, welche sich noch in der Lösung befindet, mineralisiert werden. Auf diese Weise würden allerdings Strukturen auf der Oberfläche der Partikel erzeugt werden, welche nicht viel größer als die Kettenenden der Polyaminmoleküle wären. Die beobachteten Strukturen sind jedoch deutlich größer. Bedeutend wahrscheinlicher ist es daher, dass es sich bei den beobachteten Unebenheiten um kleinere Silica-Partikel aus der Re-

Tabelle 5.8: Mittlere Partikeldurchmesser bei Einsatz verschiedener Polyamine.

Polyamin	Durchmesser	Halbwertsbreite
	d / nm	HWB / nm
PEI_{30}	500	120
PPI_{20}	470	120
PMPI_{12}	670	630
PMPI_{20}	550	230

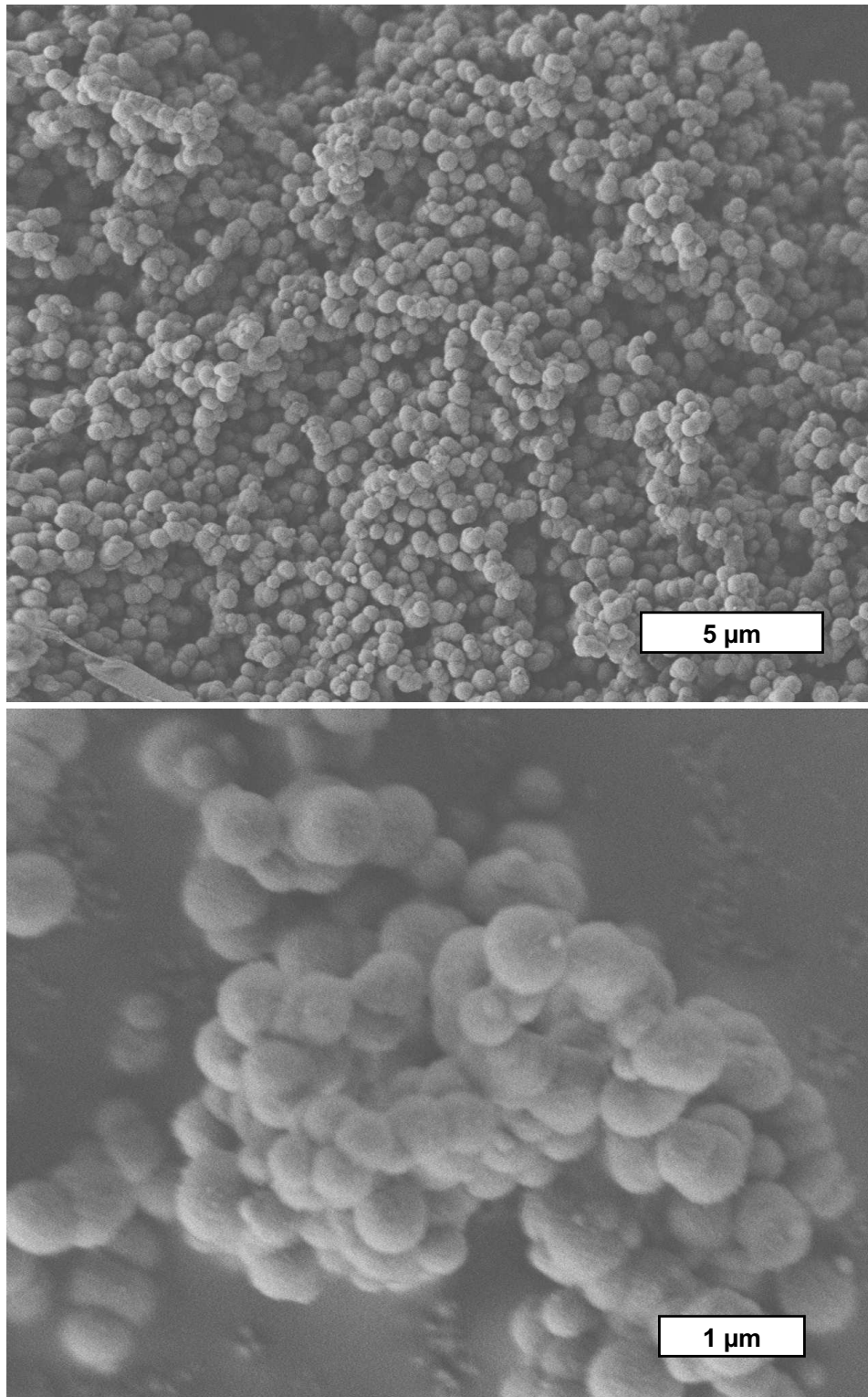


Abbildung 5.28: REM-Aufnahmen des Präzipitates aus der Reaktion in Gegenwart von PEI_{30} .

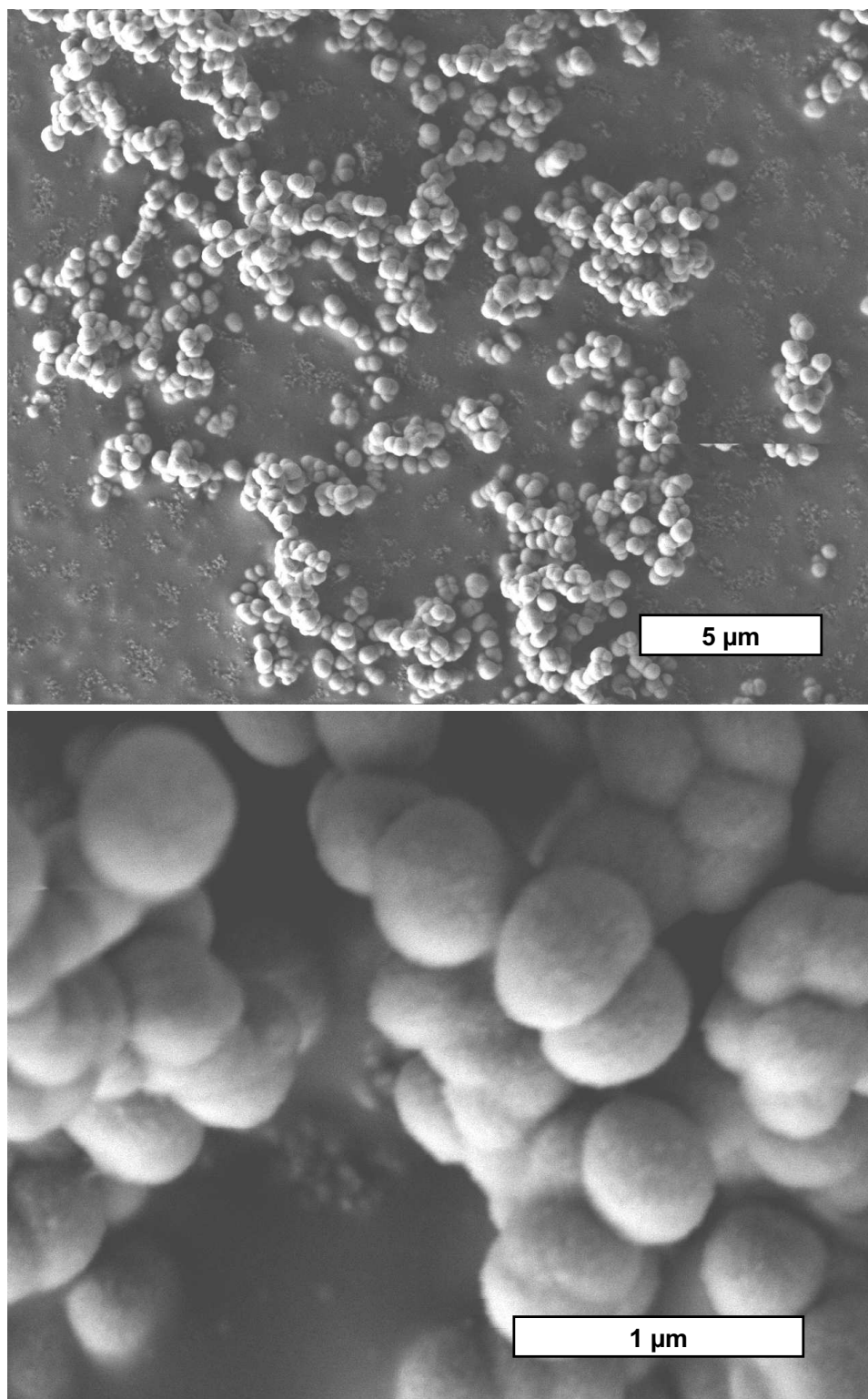


Abbildung 5.29: REM-Aufnahmen des Präzipitates aus der Reaktion in Gegenwart von PPI_{20} .

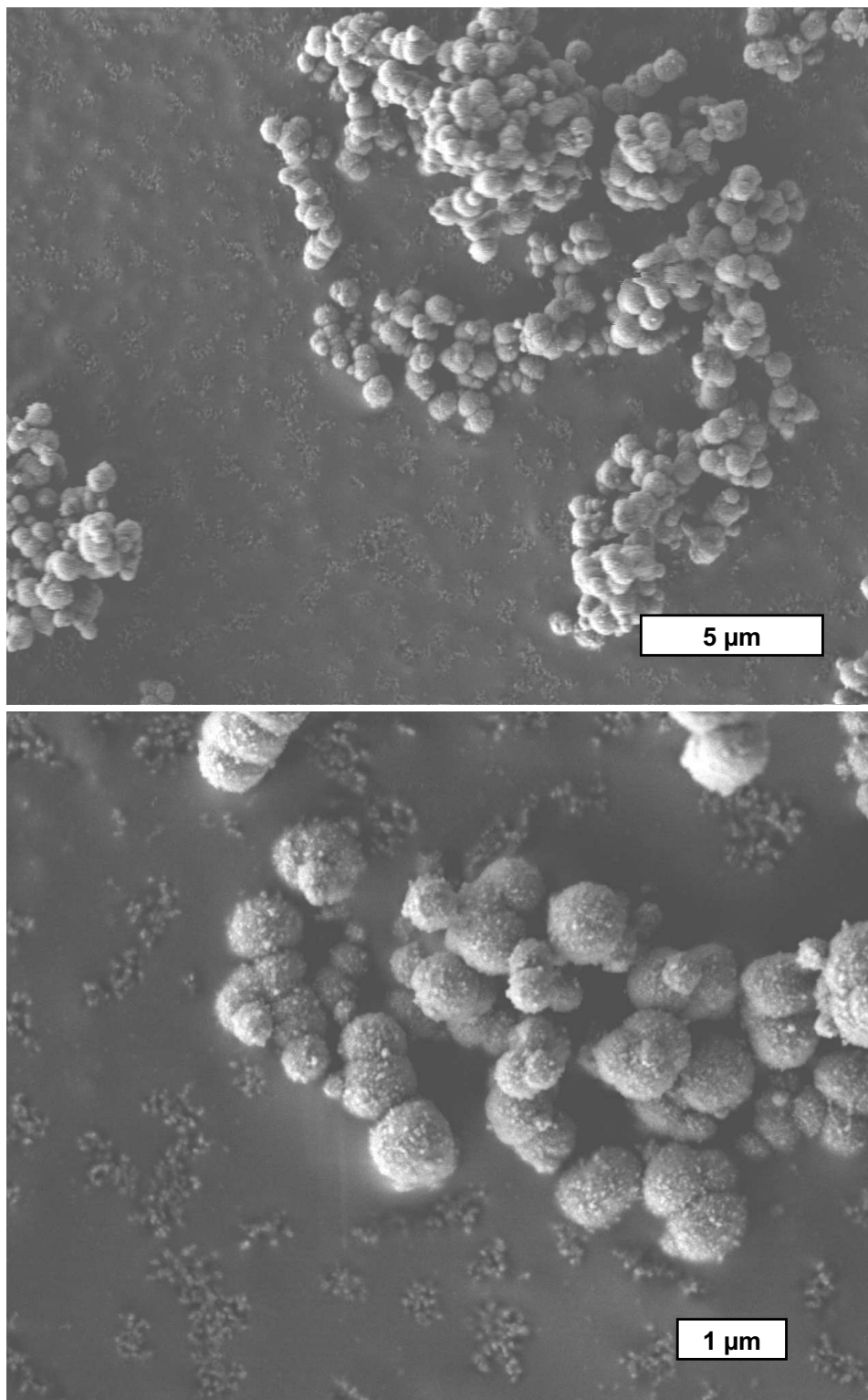


Abbildung 5.30: REM-Aufnahmen des Präzipitates aus der Reaktion in Gegenwart von PMPI_{12} .

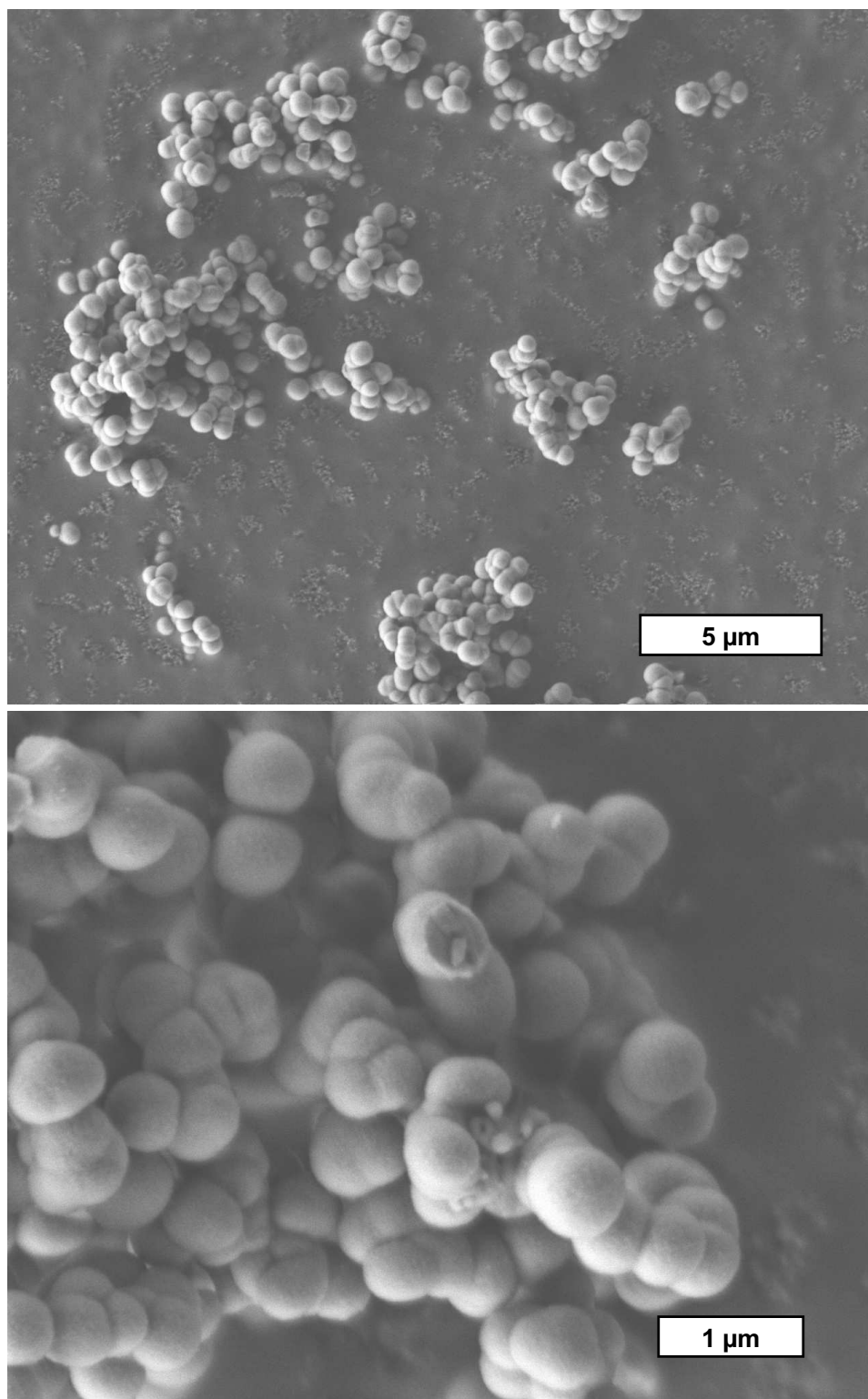


Abbildung 5.31: REM-Aufnahmen des Präzipitates aus der Reaktion in Gegenwart von PMPI_{20} .

aktionslösung handelt. Die Präzipitate werden nach einer Reaktionszeit von einer Stunde isoliert. Durch die Ergebnisse der dynamischen Lichtstreuung ist bekannt, dass die Partikelpopulation, welche durch Autonukleation entsteht, zu diesem Zeitpunkt einen Durchmesser von etwa 10 bis 15 nm aufweist. Es ist also möglich, dass eben diese Partikel durch die herausragenden Enden der Polyaminmoleküle an die Partikel des entstehenden Präzipitates gebunden werden. Wenn die Verbindung der Partikel stabil genug ist, werden die kleineren Partikel während der Aufarbeitung nicht entfernt und können in den REM-Aufnahmen beobachtet werden. Ein weiterer Beleg für diese Vermutung ist, dass die Partikel, welche unter Einsatz der Polyamide entstehen, eine vollkommen glatte Oberfläche aufweisen (Abbildungen 5.33 und 5.34). Da die Polyamidmoleküle ein deutlich höheres Molekulargewicht als die Polyaminmoleküle besitzen, existieren in den Polymer-Aggregaten viel weniger Kettenenden, die verbrückend auf nahe Silicapartikel wirken könnten.

Bei allen Präzipitaten ist in den REM-Aufnahmen deutlich zu sehen, dass es viele Partikel gibt, die sich in ihrem Durchmesser klar von anderen Partikeln unterscheiden. Wie schon aus den Halbwertsbreiten zu deuten ist, liegen hier offensichtlich keine monodispersen Systeme vor. Bei der STÖBER-Synthese [91] werden hingegen monodisperse Silica-Partikel erhalten, da deren Durchmesser durch chemische Eigenschaften der Lösung hervorgerufen wird, welche überall im Reaktionssystem identisch sind. Bei diesen Eigenschaften handelt es sich zum Beispiel um pH-Wert und Ammoniumionenkonzentration. Im Polyamin-Silica-System jedoch hängt der Partikeldurchmesser von der Größe der Polyamin-Aggregate ab, die sich vor der Mineralisierung in der Lösung gebildet haben. Vermutlich besteht ein Polyamin-Aggregat aus einer Vielzahl verknäulter Moleküle, so dass dessen Oberfläche und Volumen aus einem Netzwerk von Aminfunktionen bestehen. Die Größe des Aggregates wird vornehmlich von der Anzahl der beteiligten Polyaminmoleküle bestimmt. Dass die mikroskopische Phasenseparation aber zu einer scharfen Größenverteilung der Polyamin-Aggregate führt, ist kaum durch Fixierung bestimmter Reaktionsparameter zu erreichen. Daher kommt es zu einer breiteren Verteilung der Durchmesser dieser Aggregate.

Des Weiteren ist in allen Abbildungen zu erkennen, dass die Partikel in vielen Fällen mit benachbarten Partikeln verwachsen sind, wobei stets eine klare Trennlinie zwischen den Primärpartikeln auszumachen ist. Die Tatsache, dass die verwachsenen Partikel relativ scharf voneinander abgeschnürt sind, lässt darauf schließen, dass der Zusammenschluss der Partikel erst spät während ihrer Bildung stattfindet. Ansonsten könnte keine so scharfe Trennlinie beobachtet werden, da sich zwei nicht mineralisierte Polyamin-Aggregate zu einem neuen, sphärischen Aggregat ohne Trennlinie vereinigen würden.

Dies führt zu dem Schluss, dass sich die Partikel vereinen, bevor sie zu kompakten Silicakörpern werden. Die Polyamin-Aggregate können sich noch nicht zusammenlagern, da sie gleichsinnig positiv geladen sind. Im Laufe der Anlagerung von Kieselsäure nimmt diese positive Ladung jedoch ab und kehrt sich sogar um, wenn das Aggregat vollständig mineralisiert ist. Bei diesem Prozess gibt es einen Punkt, an dem die Ladung der Aggregate gleich Null ist. Um diesen Punkt

herum muss die Zusammenlagerung der Partikel passieren. Da die Aggregate an diesem Punkt noch nicht vollständig mineralisiert sind, können sie sich bei der Anlagerung noch verformen und auf diese Weise die beobachteten Morphologien bilden. Tatsächlich wurde die Änderung der Ladung der Polyamin-Aggregate während der Reaktion im Abschnitt 5.3 über das Partikelwachstum beobachtet. Die Messungen des Zeta-Potentials während der Kondensationsreaktion zeigten klar die positive Ladung der Polyamin-Aggregate sowie deren Umpolung inklusive Nulldurchgang im Laufe der Reaktion.

Eine besondere Stellung unter den untersuchten Polyaminen nimmt das Lupasol G20 ein. Es ist das einzige verzweigte Polyamin. Wie in Abbildung 5.32 zu sehen ist, weicht auch die Morphologie des erhaltenen Präzipitates von der der anderen Proben ab. An Stelle von sphärischen Partikeln wird ein Netzwerk von wurmartigen, verbogenen Stäbchen erhalten. Diese Stäbchen weisen alle einen Durchmesser im Bereich von 100 nm auf und bestehen ihrerseits aus kleineren Primärpartikeln. Lupasol G20 ist in Bezug auf die Molmasse dem PEI₃₀ sehr ähnlich. Der Unterschied liegt in der Verzweigung der Kette beim Lupasol G20. PEI₃₀ besitzt ausschließlich sekundäre Amingruppen, Lupasol G20 hingegen besitzt primäre, sekundäre und tertiäre Amingruppen. Diese strukturellen Merkmale müssen für die Unterschiede in den Präzipitatomorphologien verantwortlich sein. Da Lupasol G20 wie alle anderen Polyamine ausschließlich in Anwesenheit mehrfach negativ geladener Anionen ein Präzipitat bilden kann, müssen auch die Moleküle des Lupasols vor der Mineralisierung Aggregate gebildet haben. Diese Aggregate sind offenbar deutlich kleiner als im Fall der linearen Polyamine. Ihre Größe muss in etwa der Größe der beobachteten Primärpartikel entsprechen. Des Weiteren ordnen sich diese Primärpartikel während der Reaktion schnell zu größeren, länglichen Gebilden zusammen. Dies wird durch die DLS-Untersuchungen gestützt, in denen bei Einsatz von Lupasol G20 bereits im frühen Reaktionsstadium Partikeldurchmesser von etwa 700 nm festgestellt werden konnten.

In der Literatur gibt es eine sehr große Zahl von Untersuchungen, die sich mit der Morphologie von Silicapräzipitaten befassen. In den seltensten Fällen wurden jedoch kurzkettige, lineare Polyamine eingesetzt. Zu den hier verwendeten Polyaminen besitzen die natürlichen Polyamine und die Seitenketten der Silaffine die größte strukturelle Ähnlichkeit. Sowohl von KRÖGER als auch von LOPEZ wurden diese aus Diatomeenschalen extrahierten Substanzen für in-vitro-Experimente eingesetzt [4, 42, 92]. Beide Gruppen fanden unabhängig voneinander sphärische Partikel als Reaktionsprodukte bei Reaktionen mit Polyaminen beziehungsweise mit Silaffin-1A.

Sehr umfangreiche Studien zum Einfluss von Polyallylamin und Poly-Lysin auf die Morphologie von Silicapräzipitaten wurden von PATWARDHAN et al. durchgeführt [93–98]. Auch in diesen Studien wurden sphärische Silicapartikel erhalten. Der Partikeldurchmesser wuchs bei Erhöhung der Polymerkonzentration. Zudem wurden die Präzipitate zu unterschiedlichen Reaktionszeiten isoliert. Je kürzer die Dauer der Reaktion war, desto schmaler war die Größenverteilung der Partikel. Bei zu starker Reduktion der Reaktionszeit konnte kein Präzipitat mehr isoliert werden, da

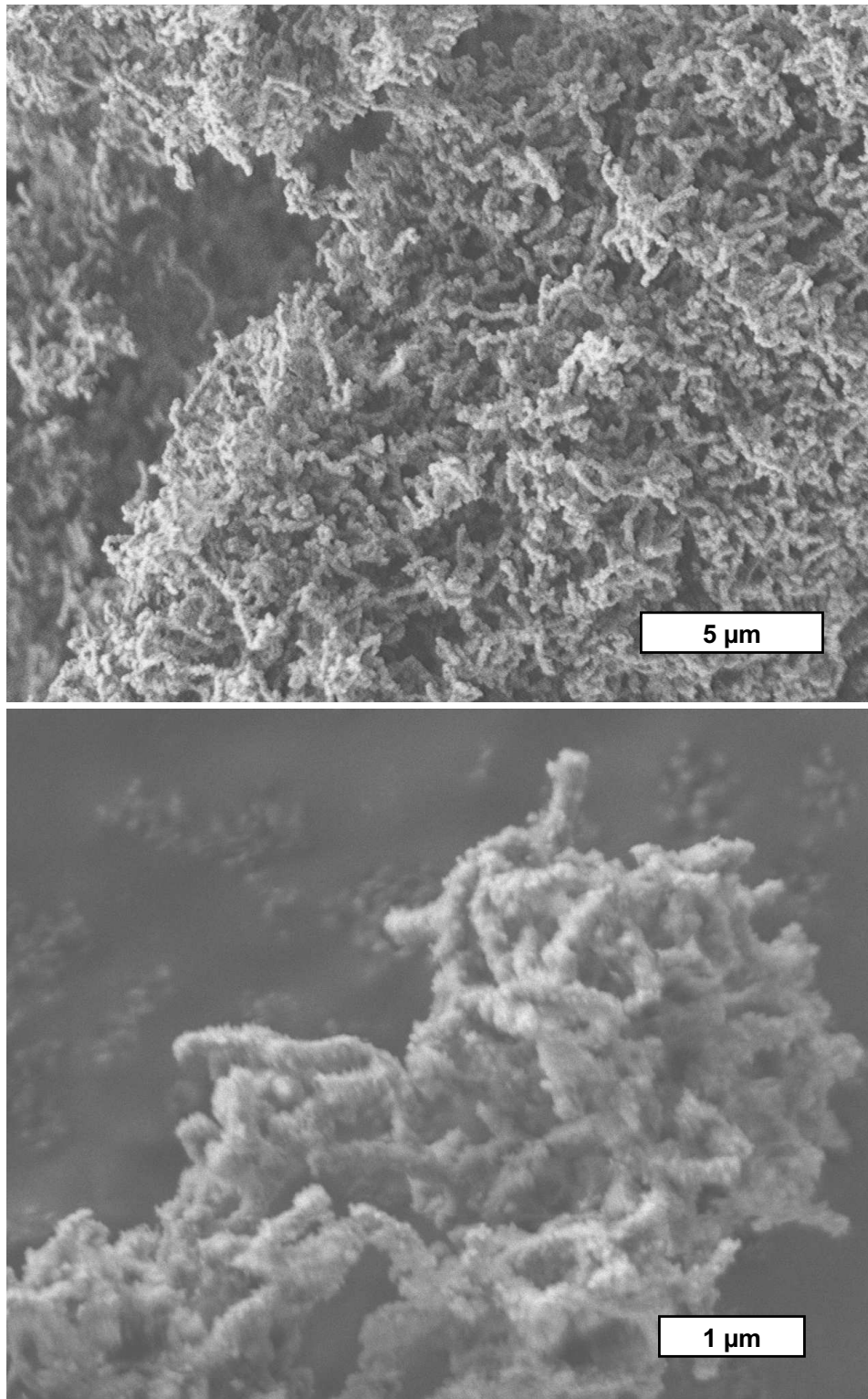


Abbildung 5.32: REM-Aufnahmen des Präzipitates aus der Reaktion in Gegenwart von Lupasol G20.

der Zeitpunkt der Präzipitation noch nicht erreicht war. Interessante, neue Morphologien konnten erhalten werden, wenn eine Mischung aus Polyallylamin und Poly-Lysin eingesetzt wurde. In diesem Fall konnten Plättchen, zum Teil von sechseckiger Form, isoliert werden.

Die Arbeitsgruppe um YUAN hat mit linearen PEIs bei sehr hohen Konzentrationen gearbeitet [43–45]. Bis zu drei Massenprozent an Polyamin wurden eingesetzt. Bei diesen Konzentrationen entstand keine Lösung, sondern ein Hydrogel. Bei der Untersuchung der Hydrogele konnten fraktalartige Strukturen gefunden werden. Die Mineralisierung dieser Strukturen mit Kieselsäure ergab faserige Gebilde aus Silica. Durch Verringerung der Polyaminkonzentration veränderte sich die Morphologie des Produktes, und es wurden Blättchen gebildet.

Die Möglichkeit, weitere Reaktionsparameter zu variieren, nutzten unter anderem NAIK et al. [99]. Durch Schütteln der Reaktionslösung und Durchströmen mit Stickstoffgas wurden bei Einsatz des Peptids R5 statt sphärischem Silica wurmartige Aggregate erhalten. Ähnliche Ergebnisse wurden auch von der Gruppe von PATWARDHAN gefunden, die unter Einsatz von Polyallylamin beziehungsweise Poly-Lysin durch Anwendung von Scherkräften auf die Reaktionslösung Silica mit strahlen- und leiterförmigen Morphologien erzeugten [100,101]. RODRIGUEZ et al. setzten Poly-Lysin ein und legten zusätzlich ein elektrisches Feld an, wodurch Nadeln in fraktaler Anordnung gebildet wurden [102,103].

5.4.2 Einfluss von Polymeren mit verschiedenen funktionellen Gruppen auf die Morphologie der Präzipitate

Die Abbildungen 5.33 und 5.34 zeigen rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen der Präzipitate aus Reaktionen mit PDMAA und PVP im malonat-gepufferten System. Die aus diesen Abbildungen durch Ausmessen von etwa 100 Primärpartikeln bestimmten durchschnittlichen Partikeldurchmesser und Halbwertsbreiten sind in Tabelle 5.9 zu finden. Die Polymere PDMAA und PVP weisen als funktionelle Gruppen Amidfunktionen auf. Es werden ovale, verwachsene Partikel beobachtet, die eine glatte Oberfläche besitzen. Ein Besatz der Oberflächen mit kleineren Partikeln wie im Fall der linearen Polyamine tritt hier nicht auf. Die Polymere liegen in der Lösung in knäueförmiger Konformation vor und ihre Kettenlänge ist bei weitem größer als die der Polyamine. Daher ist es hier eher unwahrscheinlich, dass die Enden der Moleküle aus den Aggregaten ragen und mit den kleinen Silicapartikeln in der Lösung wechselwirken. Es wird daher eine glatte Partikeloberfläche erhalten.

Viel deutlicher noch als bei den Reaktionen mit Polyaminen fällt auf, dass die Partikel stark miteinander verwachsen sind. Im Fall der Polyamine ist stets eine scharfe Trennlinie zwischen verbundenen Primärpartikeln zu beobachten. Der Grund für die stärkere Verwachsung muss mit den Amidgruppen zusammenhängen, welche im Gegensatz zu Amingruppen nicht protonierbar sind. Die Messungen des Zeta-Potentials in Abschnitt 5.3 haben gezeigt, dass sich in der Reaktionslösung zu Beginn keine geladenen Partikel befinden, wenn Polyamide eingesetzt werden.

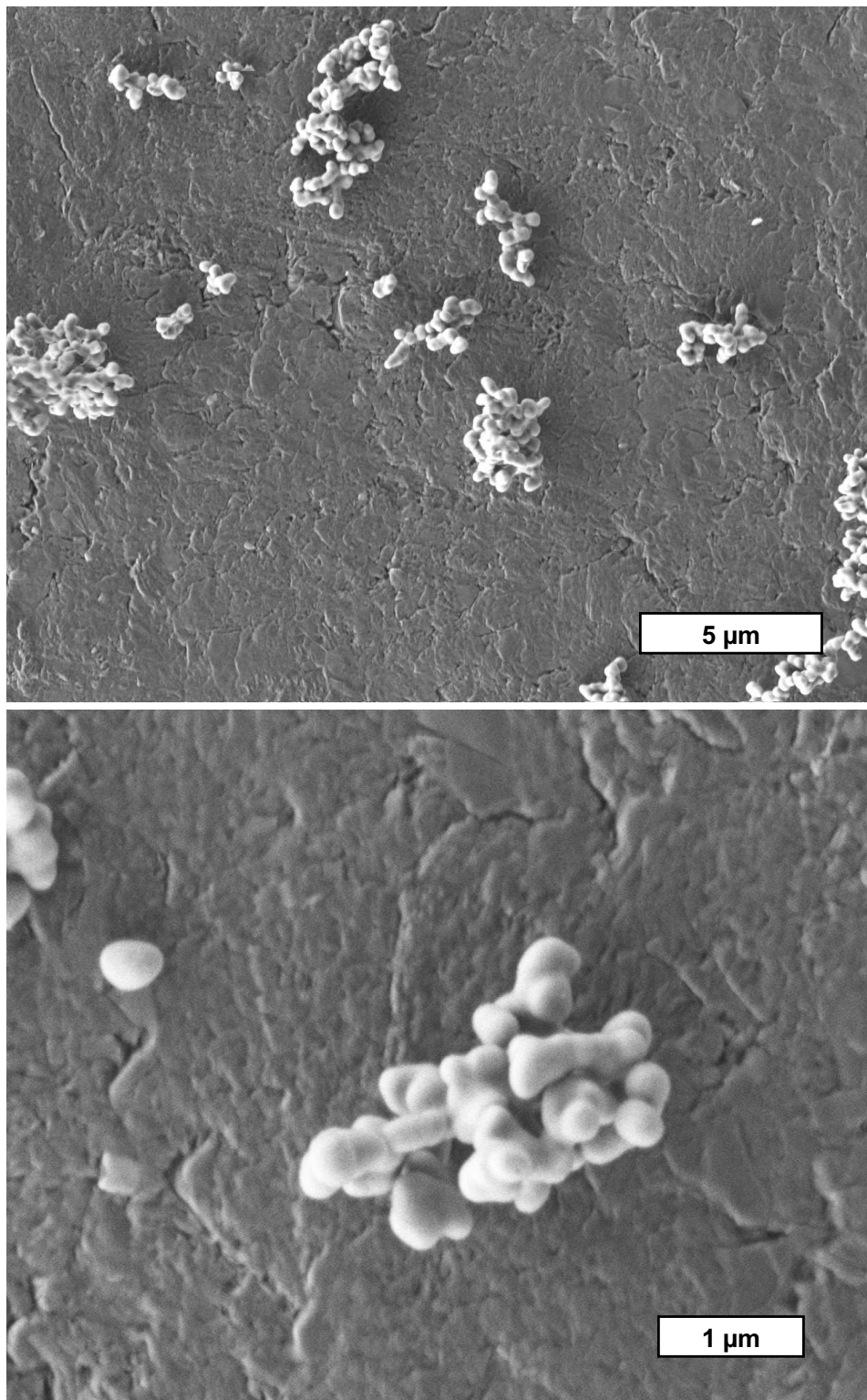


Abbildung 5.33: REM-Aufnahmen des Präzipitates aus der Reaktion in Gegenwart von PDMAA im Malonatpuffer.

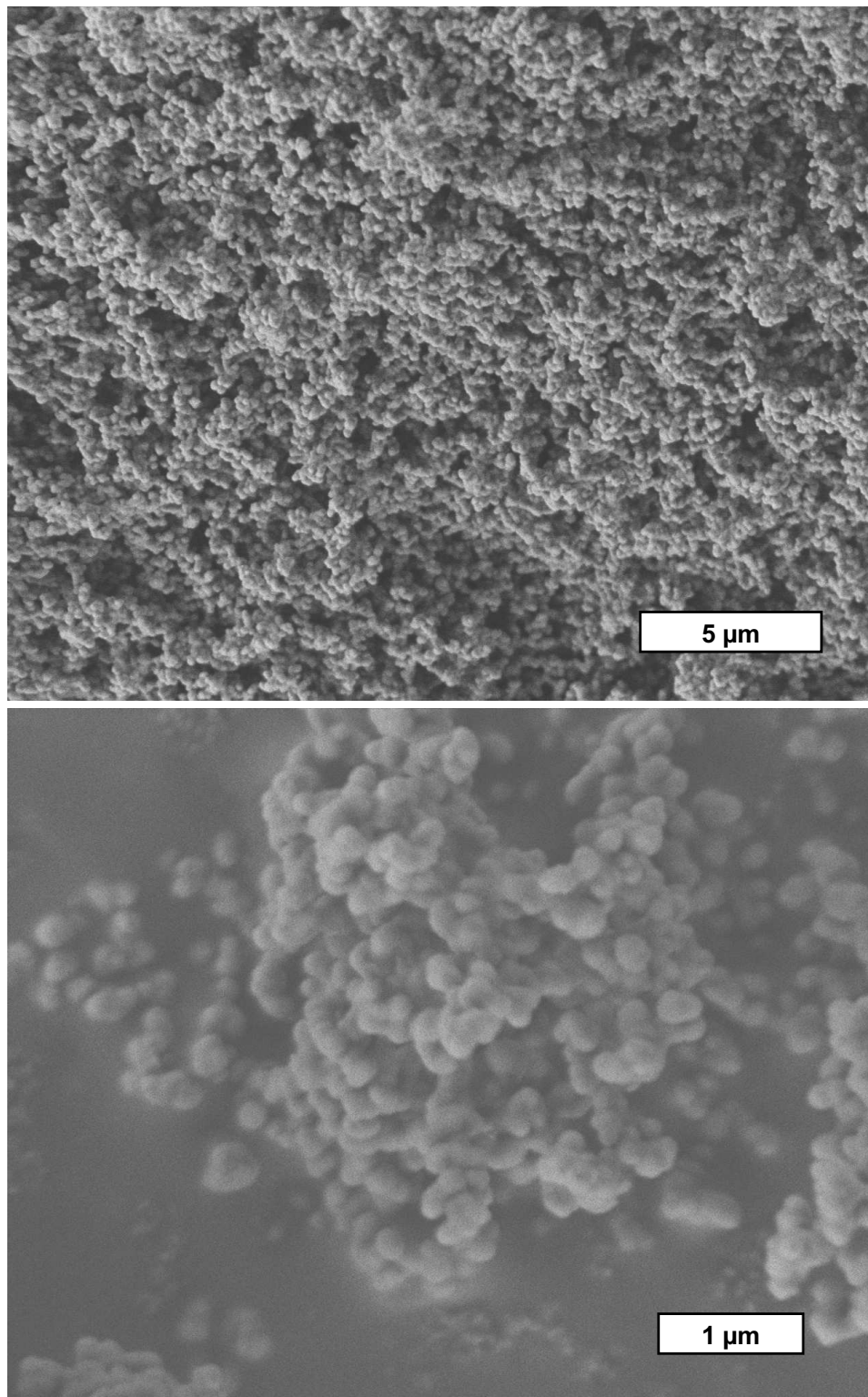


Abbildung 5.34: REM-Aufnahmen des Präzipitates aus der Reaktion in Gegenwart von PVP im Malonatpuffer.

Tabelle 5.9: Mittlere Partikeldurchmesser bei Einsatz verschiedener Polyamide und unterschiedlicher Puffersysteme. M: Malonatpuffer; A: Acetatpuffer; G: Glykolatpuffer.

Polymer	Durchmesser	Halbwertsbreite
	d / nm	HWB / nm
PDMAA (M)	360	150
PDMAA (A)	600	210
PMEAA (M)	450	170
PMEAA (A)	760	210
PVP (M)	190	130
PVP (A)	480	200
PVP (G)	950	290

Die Polyamide weisen also im Gegensatz zu den Polyaminen keine positive Ladung auf und sind elektroneutral. Daher können sich die Moleküle besonders zu Beginn der Kondensationsreaktion leicht einander annähern und zusammenlagern. Eine Zusammenlagerung zu einem frühen Zeitpunkt führt zu stark verwachsenen Partikeln, wie sie hier auch tatsächlich beobachtet werden.

Trotz der starken Verwachsung der Partikel kann der Durchmesser der einzelnen Partikel bestimmt werden. Abbildung 5.35 und Tabelle 5.9 zeigen klar, dass die Partikel, welche durch Einfluss von Polyamiden gebildet werden, mit sinkendem pH-Wert größer werden. Dieses Ergebnis ist recht überraschend, da die Amidgruppen der betreffenden Polymere nur in geringem Maße protonierbar sind. Die Größe der Silicapartikel steht im Zusammenhang mit der Größe der Polymer-Aggregate. Eine Erniedrigung des pH-Wertes scheint daher die Bildung größerer Aggregate zu ermöglichen.

Das Präzipitat, welches unter Einsatz von PDMAEMA erhalten wird, weicht in seiner Morphologie klar von den übrigen Produkten ab. Wie aus Abbildung 5.36 ersichtlich wird, bilden sich keine großen Partikel oder andere erkennbare Strukturen. Stattdessen ist lediglich ein sehr poröser Festkörper zu erkennen. Diese Besonderheit muss mit der Struktur von PDMAEMA zusammenhängen. Wie schon bei Lupasol G20 weicht auch die Struktur des PDMAEMA von der der linearen Polyamine ab. Während bei den linearen Polyaminen die Amingruppen auf der Polyaminkette liegen, befinden sie sich beim PDMAEMA in den Seitenketten des Polymers. Aber auch die Molmasse des Polymers liegt um wenigstens eine Größenordnung über der der linearen Polyamine. Unter diesen Umständen können sich keine großen, sphärischen Aggregate ausbilden. Die großen Polymermoleküle werden in Anwesenheit mehrfach negativ geladener Anionen vermutlich zu einem losen Netzwerk von Polymerknäueln mit einer Vielzahl von Hohlräumen verbunden. Durch die Mineralisierung dieser Strukturen entsteht in der Folge ein poröser Silica-Schaum.

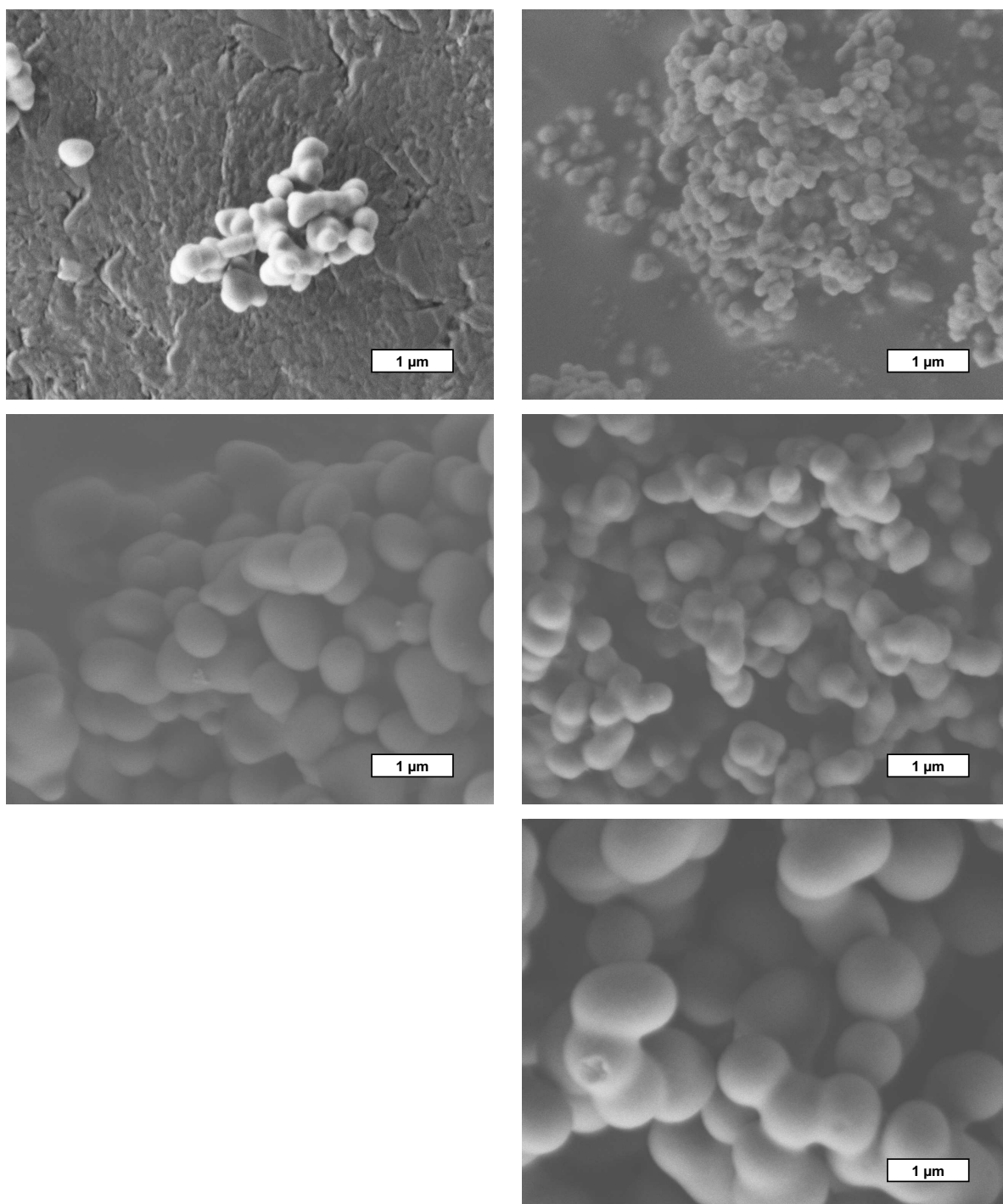


Abbildung 5.35: REM-Aufnahmen der Präzipitate aus Reaktionen in Gegenwart von Polyamiden bei verschiedenen pH-Werten. Oben: Malonatpuffer; Mitte: Acetatpuffer; unten: Glykolatpuffer; links: PDMAA; rechts: PVP.

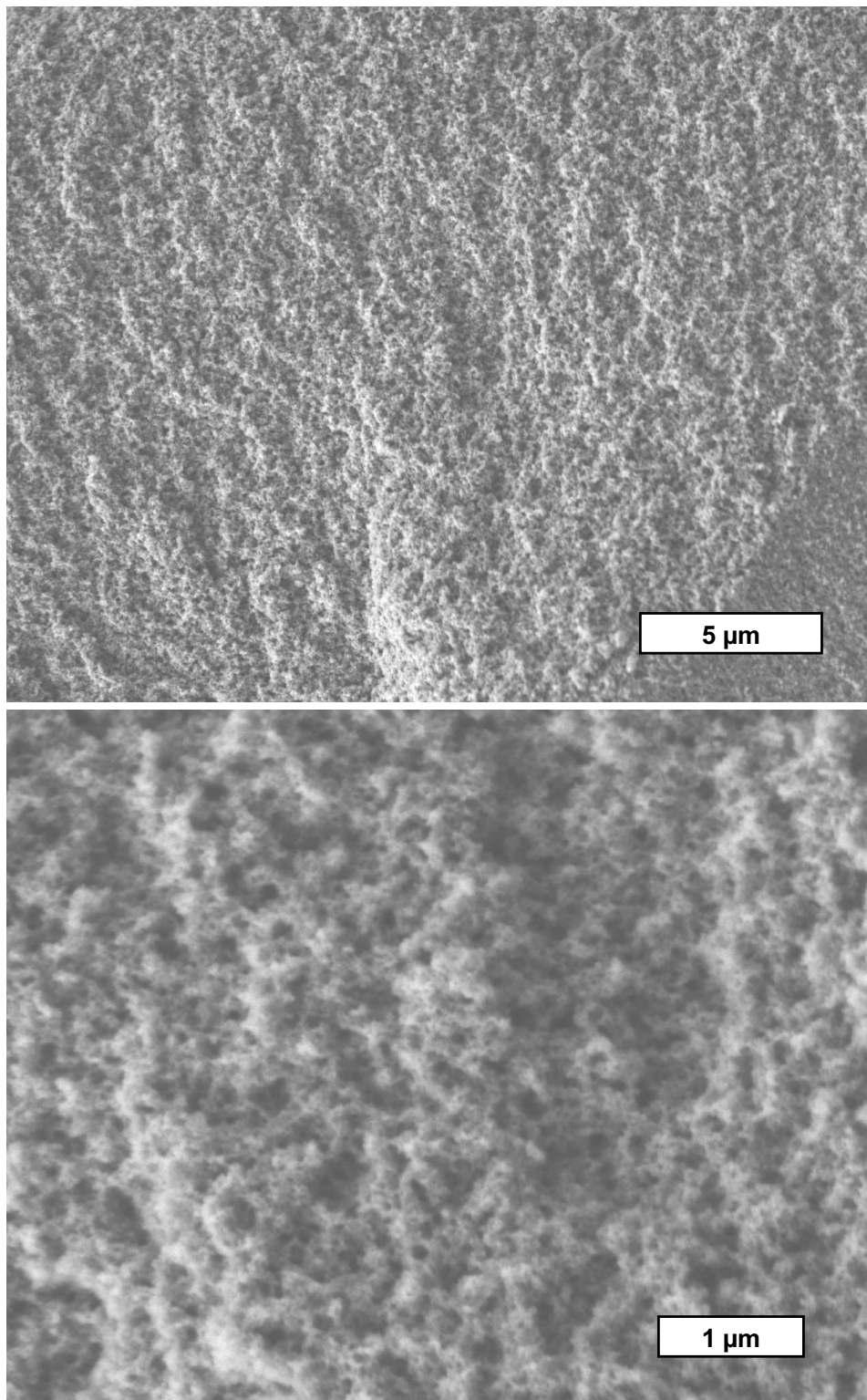
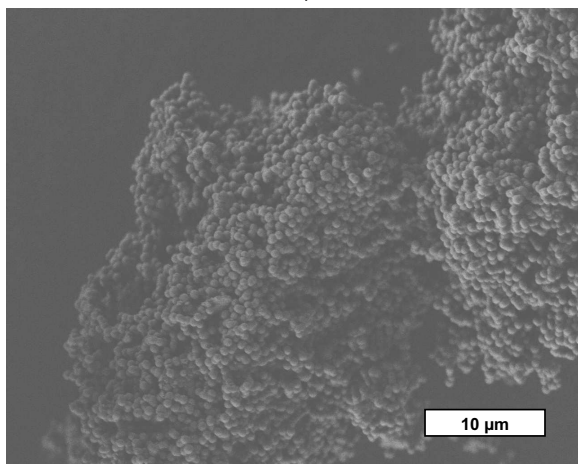
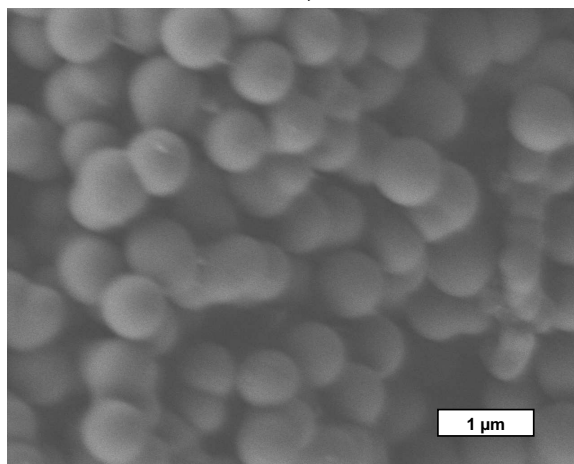


Abbildung 5.36: REM-Aufnahmen des Präzipitates aus der Reaktion in Gegenwart von PDMAEMA im Malonatpuffer.

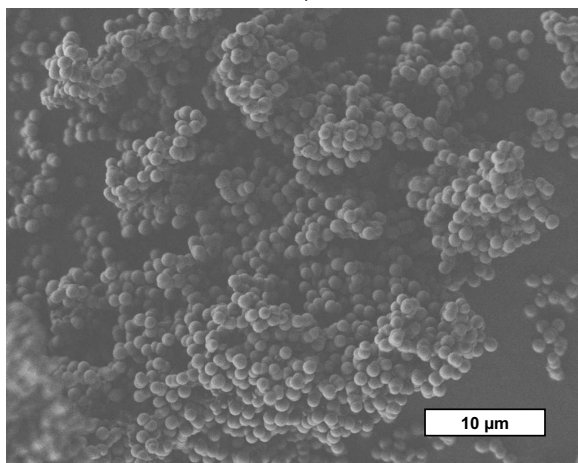
1a)



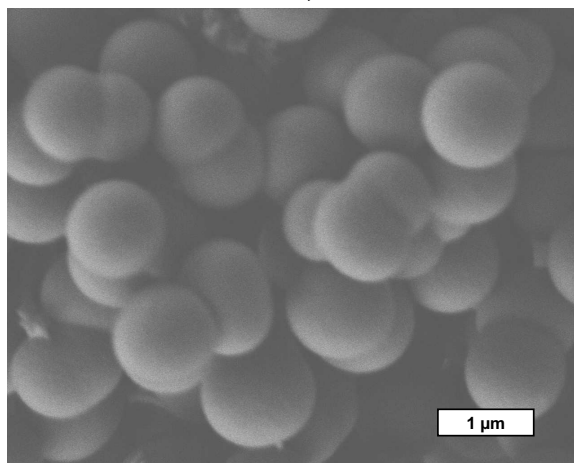
1b)



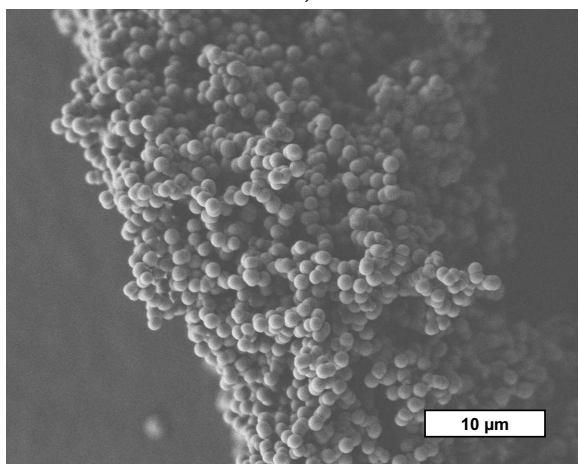
2a)



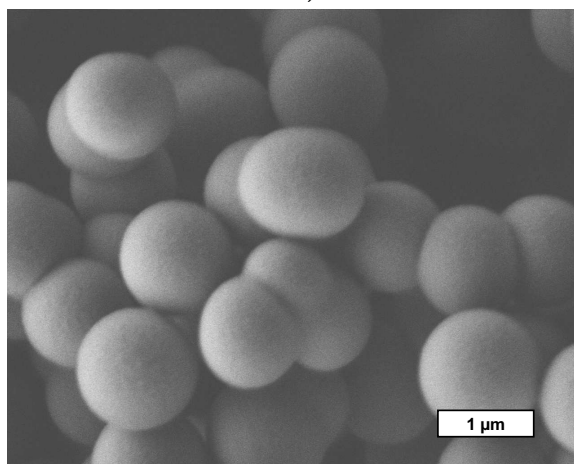
2b)



3a)



3b)



5.4.3 Einfluss der Polyaminkonzentration auf die Morphologie der Präzipitate

Die REM-Aufnahmen der Präzipitate, welche durch Variation der Konzentration von PMPI_{20} im Malonatpuffer erhalten werden, sind in der Abbildung 5.37 zu sehen. Wie bereits die Aufnahmen der Produkte bei Einsatz unterschiedlicher Polyamine gezeigt haben, besitzen viele der ansonsten sphärischen Partikel eine rauhe Oberfläche. Eine Abhängigkeit der Partikeldurchmesser von der Polyaminkonzentration ist klar zu erkennen. Der Partikeldurchmesser steigt mit der Polyaminkonzentration. Die Zahlenwerte der Durchmesser sind in Tabelle 5.10 zu finden. Aus den Abbildungen und der Breite der Größenverteilung ist zu erkennen, dass die Partikel bei niedriger Polyaminkonzentration relativ einheitliche Durchmesser aufweisen. Zudem sind die Partikel kaum

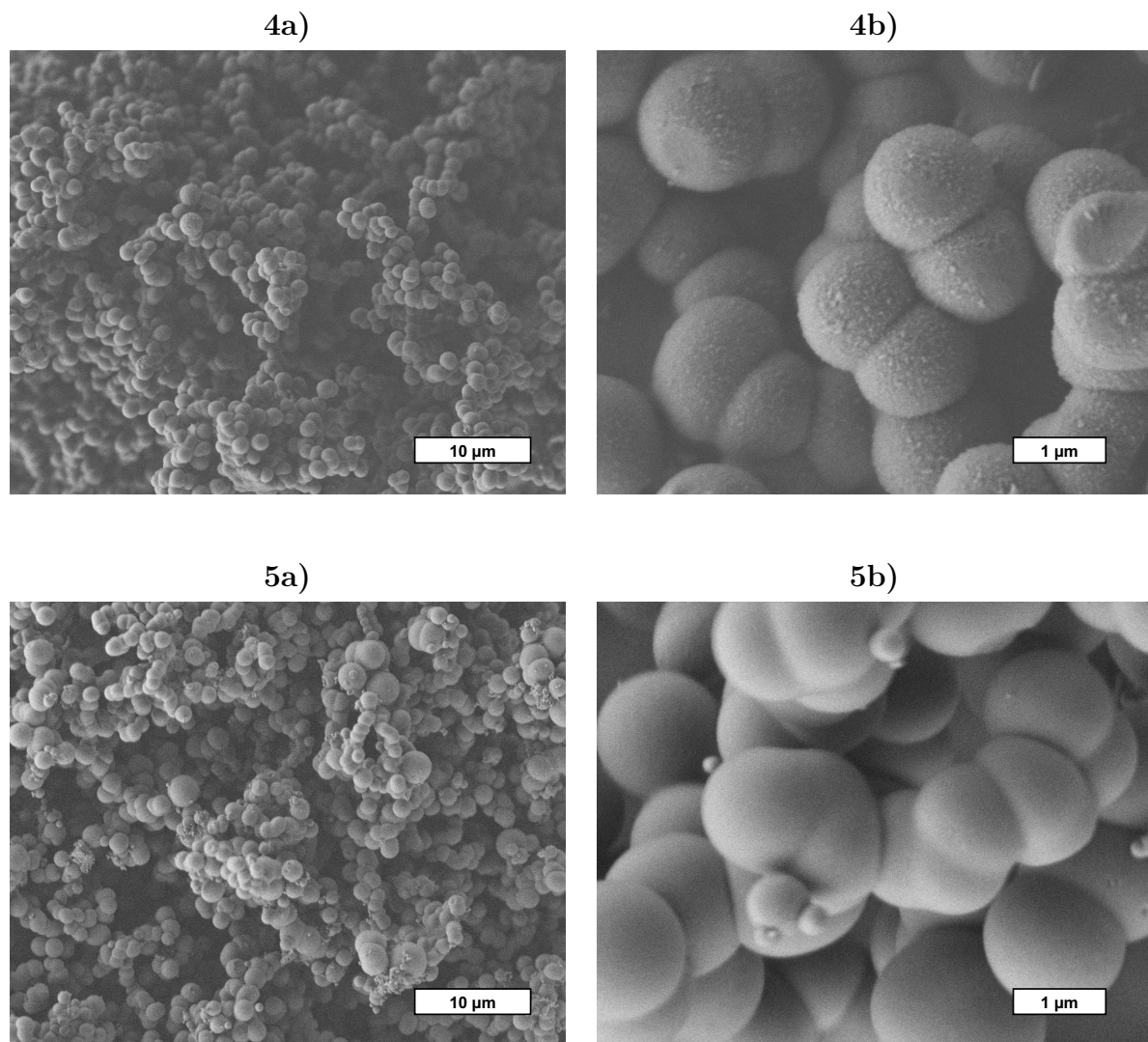


Abbildung 5.37: REM-Aufnahmen zur Demonstration der Abhängigkeit der Partikeldurchmesser von der Polyaminkonzentration. 1) $c_N = 2.3 \text{ mM}$; 2) $c_N = 3.2 \text{ mM}$; 3) $c_N = 6.4 \text{ mM}$; 4) $c_N = 16.1 \text{ mM}$; 5) $c_N = 32.2 \text{ mM}$.

Tabelle 5.10: Entwicklung der mittleren Partikeldurchmesser mit steigender Polyaminkonzentration.

Konzentration	Durchmesser	Halbwertsbreite
c_N / mM	d / nm	HWB / nm
2.3	710	100
3.2	1140	220
6.4	1320	200
16.1	1510	350
32.2	1510	690

miteinander verwachsen. Der Grad der Verwachsung und die Polydispersität nehmen mit steigender Konzentration klar zu. Allerdings wächst die Halbwertsbreite bis zu einer Konzentration von $c_N = 16.1$ mM proportional mit dem Partikeldurchmesser. Ab einer Konzentration von 16.1 mM liegen die Partikel bereits stark verwachsen vor. Bei einer Konzentration von 32.2 mM verbreitert sich dann auch die Verteilung der Durchmesser deutlich.

Sowohl die stärkere Verwachsung als auch die Verbreiterung der Größenverteilung ist mit der Erhöhung der Polyaminkonzentration zu erklären. Wenn die Polyaminkonzentration erhöht wird, nimmt nicht nur der Durchmesser der Polyamin-Aggregate zu, sondern auch deren Anzahl. Dadurch wird ein Zusammentreffen der Aggregate natürlich viel wahrscheinlicher. Zudem wird die Behinderung der Annäherung wegen der gleichsinnigen Ladung durch die größere Masse und Anzahl der Aggregate verringert. Treffen die Aggregate während des Mineralisationsprozesses aufeinander, so entstehen verwachsene Partikel.

Eine überproportionale Zunahme der Polydispersität ist bei der höchsten eingesetzten Polyaminkonzentration zu beobachten. Vermutlich nähert sich die Menge des gefällten Silicas der Menge an eingesetzter Kieselsäure, so dass die gebildeten Polyamin-Aggregate nicht mehr alle vollständig mit Silica mineralisiert werden können. Auf diese Weise entstehen Partikel von sehr unregelmäßiger Gestalt und mit variablen Durchmessern.

Ähnliche Ergebnisse wurden auch von PATWARDHAN et al. erhalten [97]. Durch Erhöhung der Konzentration des eingesetzten Polyallylamins wurden deutlich größere Silica-Partikel erhalten. Die isolierten Partikel waren jedoch stets polydispers. Dieser Befund lässt sich mit den sehr hohen Polyallylamin-Konzentrationen begründen. Die Konzentrationen lagen mit 10 g/L und 50 g/L um ein Vielfaches über den hier eingesetzten Konzentrationen. Die TMOS-Konzentration hingegen lag mit 1 M zwar auch deutlich, aber nicht in so extremem Maße wie die Aminkonzentration über der in dieser Arbeit verwendeten TMOS-Konzentration von 163.5 mM. Es könnte also auch in jener Studie bei beiden untersuchten Aminkonzentrationen zu einem Mangel an Kieselsäure gekommen sein.

5.4.4 Einfluss der Phosphatkonzentration auf die Morphologie der Präzipitate

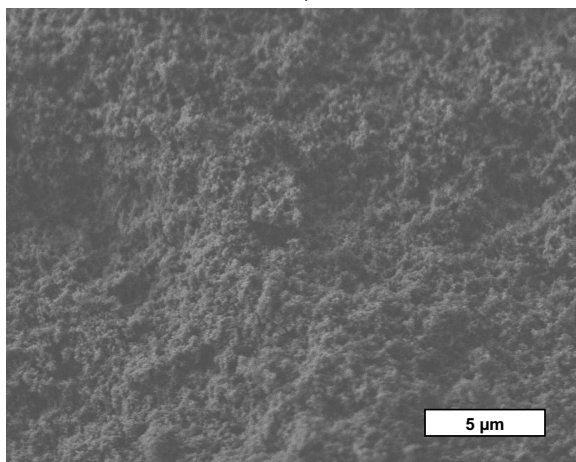
Analog zur Variation der Polyaminkonzentration sind in Abbildung 5.38 die rasterelektronenmikroskopischen Aufnahmen der Präzipitate zu sehen, die bei Einsatz von PMPI_{20} im Acetatpuffer und Variation der Phosphatkonzentration erhalten werden. Da die Reaktionen im Acetatpuffer stattfinden, sind die Phosphationen die einzigen Anionen in der Lösung mit mehrfach negativer Ladung. Der Präzipitationsvorgang wird also ausschließlich durch die Veränderung der Konzentration der Phosphationen beeinflusst. Im Vergleich zu den Reaktionen mit variiertem Polyaminkonzentration ist hier noch ein viel stärkerer Einfluss der Konzentration auf die Partikeldurchmesser zu beobachten (siehe auch Tabelle 5.11). Auch wenn die Phosphatkonzentration hier insgesamt um drei Größenordnungen erhöht wurde und die Polyaminkonzentration lediglich um das vierzehnfache, so hat sich der Durchmesser der Partikel bei Variation der Polyaminkonzentration nur verdoppelt, während er sich bei der Änderung der Phosphatkonzentration von 5 auf 20 mM bereits fast verzehnfacht. Damit ist nachgewiesen, dass eine Erhöhung der Phosphatkonzentration die Bildung größerer Polyamin-Aggregate hervorruft. Dies steht im Einklang mit den Ergebnissen, welche mittels der dynamischen Lichtstreuung erhalten wurden.

Bei geringer Phosphatkonzentration lassen sich auf den REM-Aufnahmen keine separaten Partikel erkennen, was auch die Bestimmung eines Partikeldurchmessers unmöglich macht. Die Aufnahmen der Präzipitate, die bei den Konzentrationen 0.1 mM und 1 mM erhalten werden, ähneln etwas dem Präzipitat, welches in Anwesenheit von PDMAEMA entsteht. Es handelt sich um einen porösen Feststoff. Bei einer Phosphatkonzentration von 5 mM wird ein Präzipitat mit sehr kleinen Partikeln erhalten, doch sind hier die einzelnen Partikel bereits gut zu erkennen. Bei höheren Phosphatkonzentrationen bestehen die Präzipitate eindeutig aus größeren Partikeln. Wie schon bei Variation der Polyaminkonzentration kann auch hier festgestellt werden, dass besonders bei hoher Konzentration eine zunehmende Verwachsung und Polydispersität der Partikel zu beobachten sind. Bei Einsatz einer Phosphatkonzentration von 100 mM wird die Verteilung der Partikeldurchmesser extrem breit. Es werden große Partikel mit einem Durchmesser von etwa 1200 nm sowie Partikel mit einem Durchmesser von unter 200 nm beobachtet. Dieser Befund ist nicht verwunderlich, da bei allen Experimenten die Konzentration des Polyamins 32.2 mM

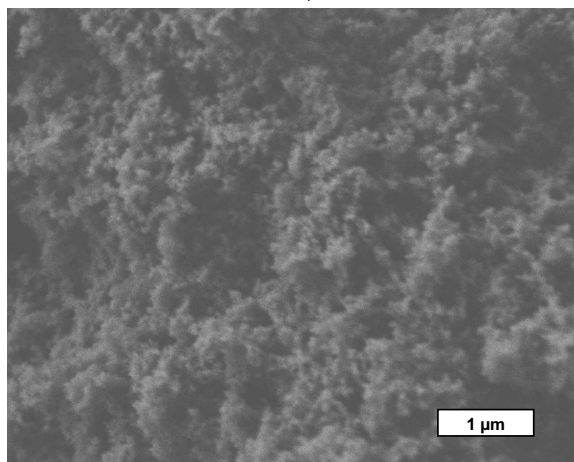
Tabelle 5.11: Entwicklung der mittleren Partikeldurchmesser mit steigender Phosphatkonzentration.

Konzentration	Durchmesser	Halbwertsbreite
c_P / mM	d / nm	HWB / nm
5	70	20
20	570	190
100	1200	1000

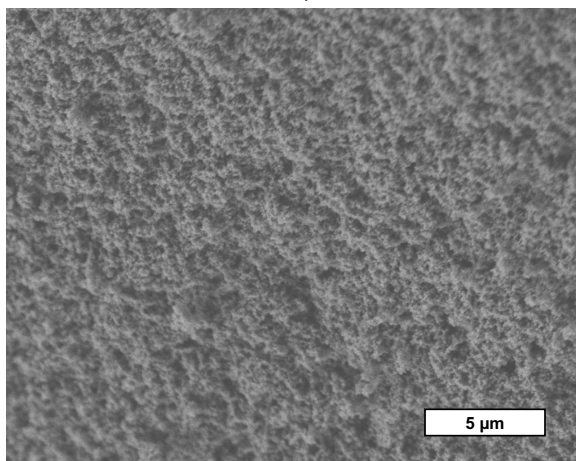
1a)



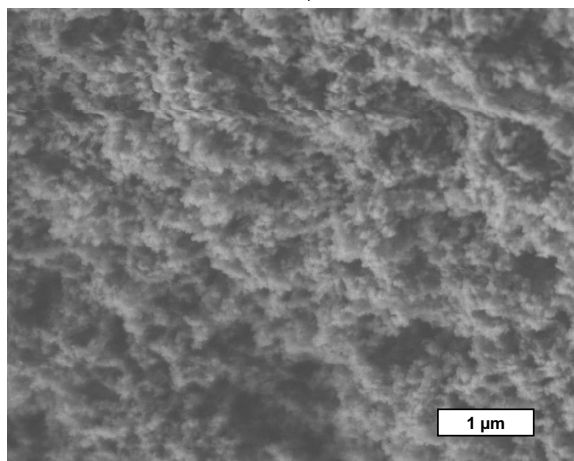
1b)



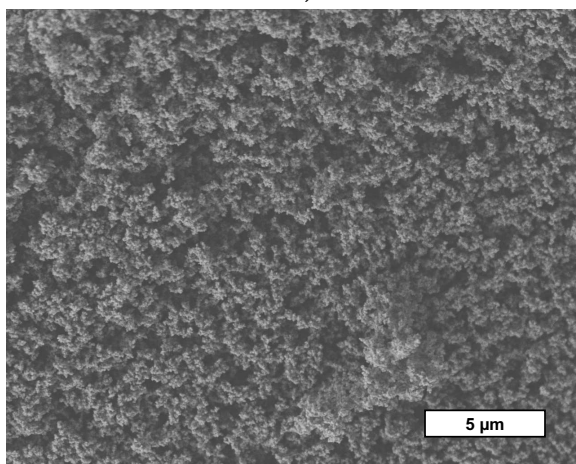
2a)



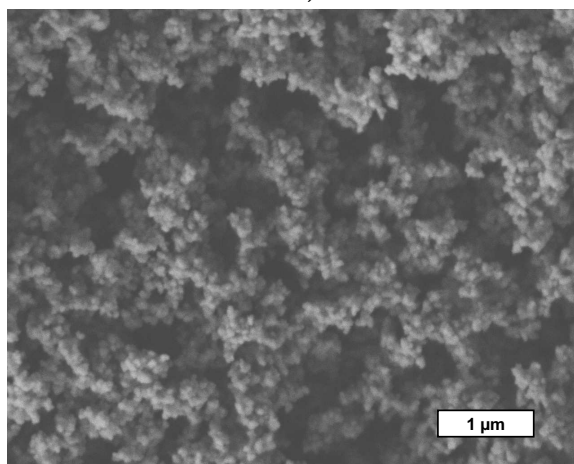
2b)



3a)



3b)



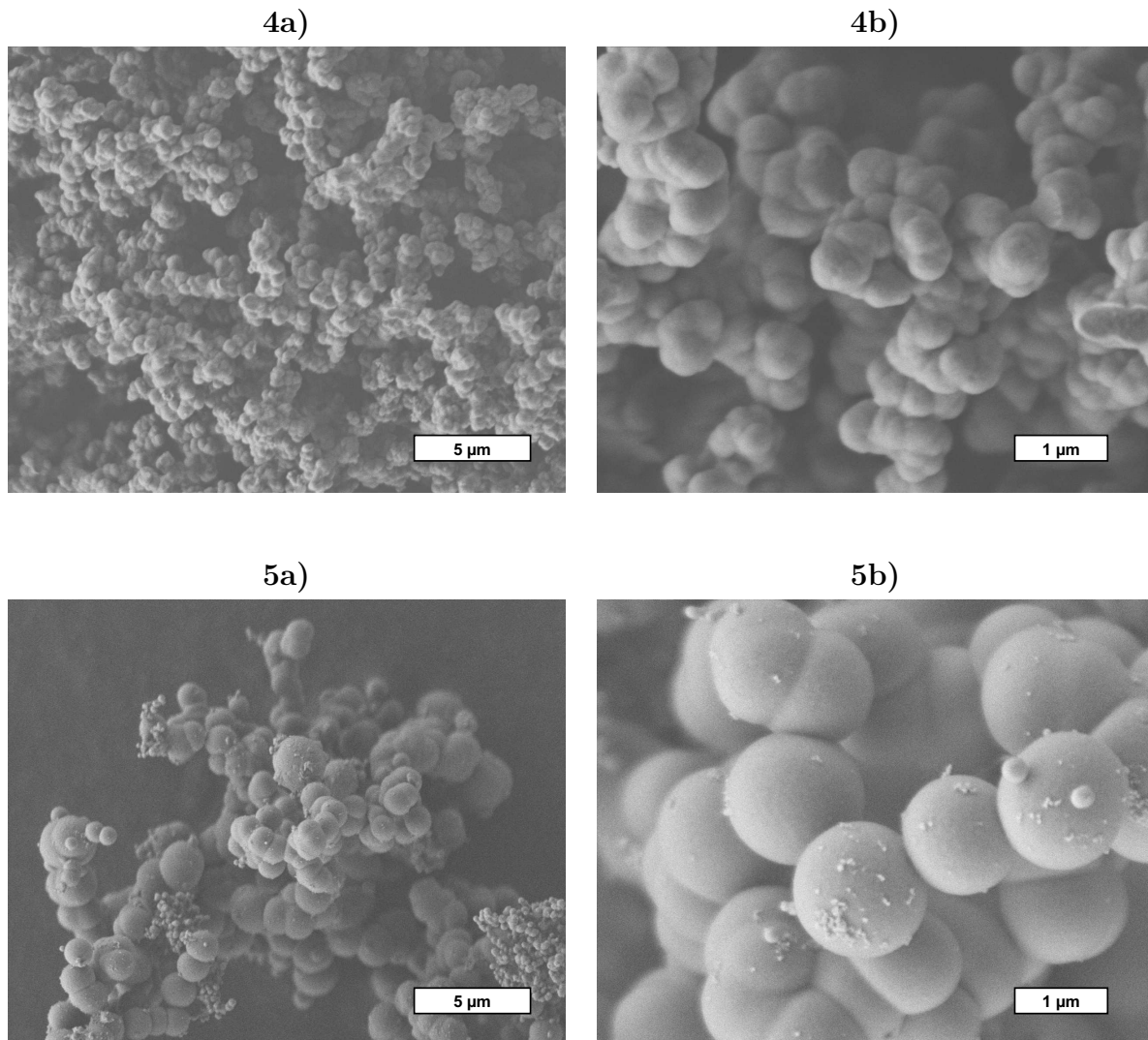


Abbildung 5.38: REM-Aufnahmen zur Demonstration der Abhängigkeit der Partikeldurchmesser von der Phosphatkonzentration. 1) $c_P = 0.1$ mM; 2) $c_P = 1$ mM; 3) $c_P = 5$ mM; 4) $c_P = 20$ mM; 5) $c_P = 100$ mM.

betrug, also sehr hoch war. Somit sind ohnehin verwachsene Partikel zu erwarten. Da die Partikel bei geringeren Phosphatkonzentrationen allerdings noch zu klein sind, kann dort der Grad der Verwachsung nicht festgestellt werden.

Eine Vergrößerung der Partikeldurchmesser mit steigender Phosphationenkonzentration wurde bereits von SUMPER und KRÖGER beobachtet [41]. Das eingesetzte Polyamin war ein Extrakt aus der Diatomee *Stephanopyxis turris* in einer Konzentration von 0.2 mM. Die Phosphatkonzentration wurde im Bereich von wenigen Millimol bis zu 100 mM variiert, und es wurden Partikel mit Durchmessern von 50 bis 700 nm erhalten. Damit stimmen sowohl der Konzentrationsbereich des Phosphates als auch die Größenordnung der Partikel gut mit den in dieser Arbeit gefundenen Werten überein.

5.4.5 Porositätsmessungen an calcinierten Präzipitaten

Die BET-Messungen der calcinierten Präzipitate ergeben lediglich für jene Produkte, die bei geringen Phosphatkonzentrationen erhalten wurden, eine gewisse Makroporosität. Die spezifische Oberfläche der Proben beträgt dabei bis zu $200 \text{ m}^2/\text{g}$. Für eine solche Messung sind in Abbildung 5.39 die Adsorptions- und die Desorptionskurve dargestellt. Es ist anzunehmen, dass die gemessene Oberfläche sich ausschließlich in den Zwischenräumen der Partikel befindet und die calcinierten Partikel selbst unporös sind. Dies gilt auch für die großen Partikel, die bei Einsatz höherer Phosphatkonzentrationen erhalten werden. Da die spezifische Oberfläche größerer Partikel aber geringer ist, kann hier lediglich eine sehr geringe spezifische Oberfläche zwischen 2 und $12 \text{ m}^2/\text{g}$ festgestellt werden. Dieses Ergebnis lässt nun auf die Verteilung der organischen Komponente in den Silicapartikeln schließen. Eine kompakte Gestalt der Polyaminmoleküle in der Silicaphase hätte nach der Calcination Hohlräume, welche sich bevorzugt im mesoporösen Bereich befinden, hinterlassen müssen. Diese wären durch Porosimetrie festzustellen gewesen. Da dies jedoch nicht der Fall ist, ist es wahrscheinlicher, dass die Polyaminmoleküle homogen in den Partikeln eingeschlossen und die Partikel somit von einem feinen Netzwerk von Polyaminketten durchzogen sind. Dann entstünden während der Calcination lediglich kleinste Poren, die bei der erhöhten Temperatur von $500 \text{ }^\circ\text{C}$ leicht wieder durch Umordnung von Siloxanbindungen verschlossen werden. In den Polyamin-Aggregaten liegen die Polyaminmoleküle homogen verteilt vor. Dieser Zustand ändert sich also auch in Folge der Mineralisation mit Silica nicht.

Berichte über poröse Präzipitate gibt es in der Literatur lediglich bei Verwendung von großen Polymeren oder von verzweigten Polyaminen. LARSEN et al. erhielten mesoporöses Silica durch Calcination eines mit einem PPI-Dendrimer gefüllten Präzipitates [104]. Die Gruppe von SHEN erzeugte eine mesoporöse, kubische Phase durch Einsatz eines quarternären Ammoniumtensids [105]. SUN et al. entwickelten eine Synthese von porösem Silica, in der Polyethylenglykol mit

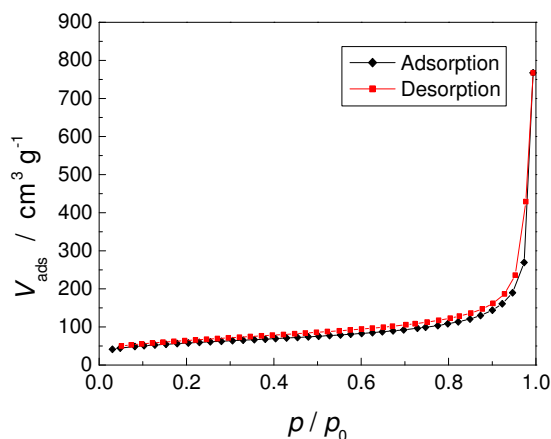


Abbildung 5.39: Stickstoffporosimetrie mit einem calcinierten Präzipitat. Bei geringer Phosphatkonzentration ergibt sich durch die Zwischenräume der sehr kleinen Präzipitapartikel Makroporosität.

einem Polymerisationsgrad von 600 bis 20000 eingesetzt wurde [106]. In diesen Studien werden ausschließlich Polymere verwendet, die durch den Einbau in ein Silicapartikel kein homogenes Hybridmaterial bilden können. Durch Calcination der Präzipitate werden die Bereiche, in denen sich Polymermoleküle befinden, ausgehöhlt, was zu einem mesoporösen Material führt. Kurze, lineare Polyamine bilden keine solchen Bereiche im Präzipitat. Hier ist das organische Material homogen verteilt.

5.5 Untersuchungen zur Zusammensetzung der Präzipitate

Durch thermogravimetrische Messungen werden Informationen über den Masseverlust der Präzipitate bei erhöhter Temperatur erhalten. Da die Messungen an Luft durchgeführt werden, stammen diese Masseverluste sowohl aus der Verbrennung organischer Substanzen als auch aus der temperatur-induzierten Kondensation von Silanolgruppen. Exemplarische Graphen solcher Messungen sind in Abbildung 5.40 zu sehen. Bei Proben, die in malonat-gepufferten Systemen hergestellt wurden, treten dabei vier Stufen des Masseverlustes auf, während es bei Proben, die aus acetat-gepufferten Systemen stammen, jeweils lediglich drei Stufen sind. Der Unterschied zwischen den beiden Systemen liegt im Temperaturbereich zwischen 135 °C und 325 °C. Während hier bei Einsatz des Acetatpuffers mit Phosphat eine einzelne Stufe auftritt, ist im Fall des malonat-gepufferten Systems eine reproduzierbare Doppelstufe zu finden. Diese zusätzliche Stufe kann auf die Anwesenheit von Malonatanionen zurückzuführen sein. Diese Anionen können sich beim Erhitzen in Essigsäure und CO₂ aufspalten. Der Mechanismus der Decarboxylierung von 3-Ketosäuren und Malonsäurederivaten ist in der Literatur bereits bekannt [107]. Bemerkenswerterweise ist bei einer thermogravimetrischen Messung von reiner Malonsäure eine solche

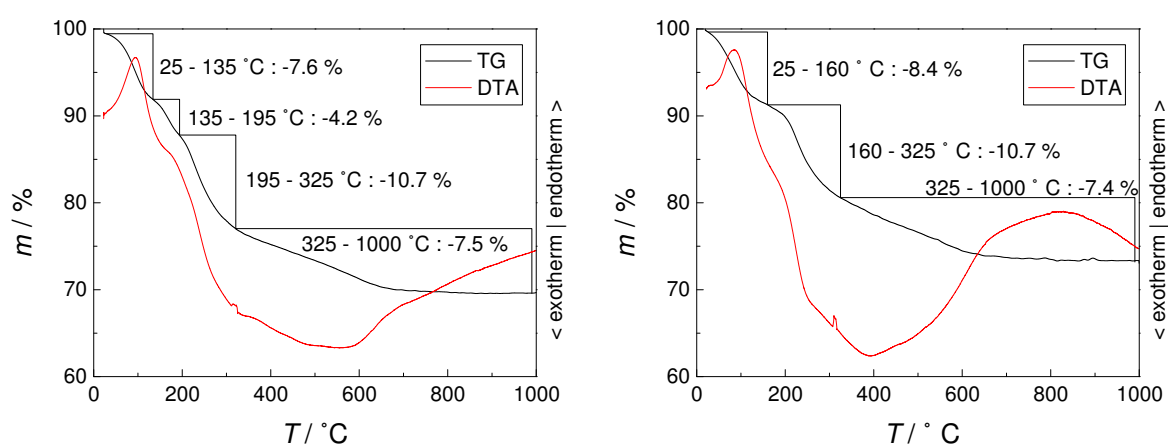


Abbildung 5.40: Beispiele für thermogravimetrische Messungen an Präzipitaten. Links: Präzipitat aus einer Reaktion mit PMPI₂₀ im Malonatpuffer; rechts: Präzipitat aus einer Reaktion mit PMPI₂₀ im Acetatpuffer in Anwesenheit von Phosphat.

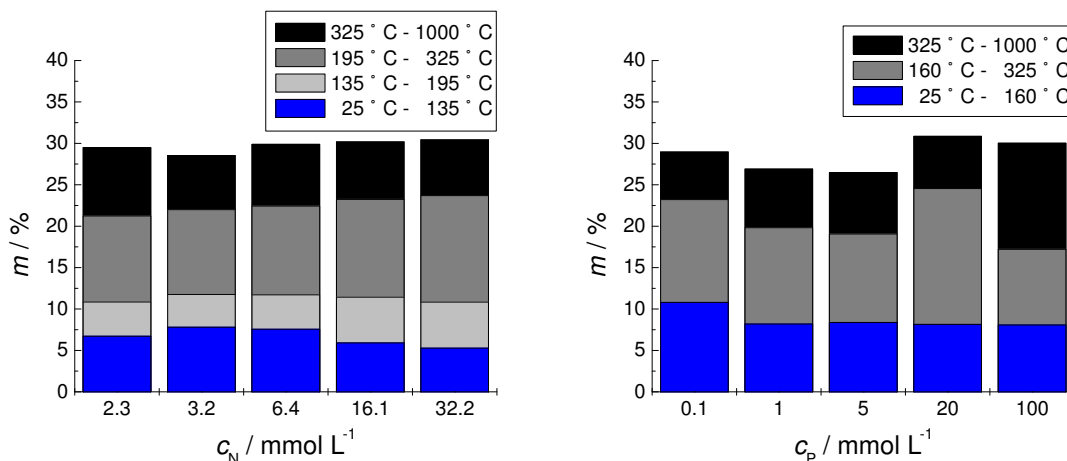


Abbildung 5.41: Zusammenfassung der Ergebnisse aller thermogravimetrischen Analysen. Links: Präzipitate aus Reaktionen in Gegenwart von PMPI₂₀ im Malonatpuffer; rechts: Präzipitate aus Reaktionen mit PMPI₂₀ im Acetatpuffer in Anwesenheit von Phosphat.

Doppelstufe nicht nachweisbar. Vermutlich kann die komplette Zersetzung von reiner Malonsäure spontan stattfinden. Die in Silica eingeschlossene Malonsäure hingegen liegt wahrscheinlich nicht als freie Säure vor, sondern als einfach oder zweifach deprotoniertes Salz im Verbund mit partiell protonierten Polyaminmolekülen. Die einfach deprotonierten Malonatanionen spalten bei höheren Temperaturen CO₂ ab. Da für die Decarboxylierung wenigstens eine der beiden Säuregruppen protoniert sein muss, ist eine Decarboxylierung von zweifach deprotonierter Malonsäure nicht möglich. Während der Calcination tritt die decarboxylierbare Malonsäure zuerst aus, während die zweifach deprotonierte Malonsäure erst bei etwas höherer Temperatur zersetzt wird.

Da neben der Messung der Masseverluste auch eine Thermoanalyse durchgeführt wurde, kann festgestellt werden, ob die Reaktionen, die den Masseverlust bewirken, endotherm oder exotherm sind. Die erste Stufe ist in beiden Systemen mit einer endothermen Reaktion verbunden. Hierbei handelt es sich um die Desorption von Wasser, welches an die oberflächlichen OH-Gruppen des Silicapräzipitates gebunden ist. Für diesen Prozess muss die Desorptions- beziehungsweise die Verdampfungsenthalpie des Wassers aufgewendet werden. Der Masseverlust zwischen 135 °C und 325 °C ist exotherm und auf die Zersetzung und die Oxidation organischer Komponenten des Präzipitates zurückzuführen. Hier werden wahrscheinlich zuerst die kleinen Moleküle der Puffersysteme zersetzt. Auch die letzte Stufe ist exotherm. Im Temperaturbereich zwischen 325 °C und 600 °C wird der Rest der organischen Verbindungen im Präzipitat zersetzt und oxidiert, wobei es sich vermutlich hauptsächlich um die langkettigen Polyamine handelt. Parallel zu diesen Prozessen läuft über den gesamten Temperaturbereich die Kondensation von Silanolgruppen ab, bei der Wasser freigesetzt wird, verdampft und als Masseverlust in Erscheinung tritt.

In Abbildung 5.41 sind die Masseverluste aller durch Variation von Polyamin- und Phosphatkonzentration erhaltenen Präzipitate in zwei Stapeldiagrammen dargestellt. Somit sind sowohl der

Masseverlust bei den einzelnen Stufen als auch der gesamte Masseverlust bis 1000 °C erkennbar. Der Masseverlust über den gesamten Temperaturbereich bleibt bei Variation der Polyaminkonzentration konstant bei etwa 30 %. Während sich jedoch der gesamte Masseverlust der Proben nicht verändert, ergeben sich Unterschiede in den Größen der einzelnen Stufen. Besonders die Stufe zwischen 195 und 325 °C nimmt mit steigender Polyaminkonzentration zu. Auch die Stufe zwischen 135 und 195 °C wird größer. Dafür nimmt die Stufe des Wasserverlustes ab. Es scheint also, dass der Anteil der organischen Komponente durch Erhöhung der Polyaminkonzentration wenigstens in geringem Maße gesteigert werden kann. Gleichzeitig nimmt der Anteil des an den Partikeloberflächen vorhandenen Wassers ab, da bei Einsatz einer höheren Polyaminkonzentration größere Partikel entstehen, welche eine geringere spezifische Oberfläche aufweisen.

Die Ergebnisse der Messungen an Proben, die unter Veränderung der Phosphatkonzentration erhalten wurden, weisen deutliche Schwankungen auf. Dennoch bewegt sich der Masseverlust bis 1000 °C relativ konstant um 30 %. Während der Anteil des Wasserverlustes bei niedrigeren Temperaturen nahezu konstant bleibt, sind starke Variationen in den Anteilen der zweiten und dritten Stufe zu erkennen. Da bei der Herstellung dieser Proben mit 32.2 mM eine relativ hohe Polyaminkonzentration vorliegt, und bereits die Betrachtung der REM-Aufnahmen gezeigt hat, dass das System durch eine hohe Polyaminkonzentration zu weniger homogenen Produkten neigt, kann angenommen werden, dass die variablen Ergebnisse durch Inhomogenitäten im Reaktionssystem entstehen. Zum Beispiel hat die Bestimmung der Präzipitatsmenge (siehe Abschnitt 5.1.3) ergeben, dass bei einer Polyaminkonzentration von 32.2 mM fast die gesamte eingesetzte Kieselsäure ausgefällt wird. Bei einem Mangel an Kieselsäure ist es möglich, dass nicht die gesamte Menge an eingesetztem Polyamin mit der Kieselsäure gefällt, sondern ein Teil beim Waschen entfernt wird. Somit sind variierende Zusammensetzungen der Präzipitate nicht unbedingt verwunderlich.

Abbildung 5.42 zeigt die Ergebnisse der Elementaranalysen der einzelnen Präzipitate. Im Fall der Präzipitate, die durch Variation der Polyaminkonzentration erhalten werden, ist klar zu erkennen, dass sowohl der Kohlenstoff- als auch der Stickstoffgehalt über einen weiten Konzentrationsbereich konstant bleiben. Der Kohlenstoffgehalt liegt bei rund 10 % und der Stickstoffgehalt bei etwa 2 %. Erst bei sehr hohen Polyaminkonzentrationen steigen der Gehalt an Kohlenstoff und der Stickstoffgehalt an. Dies lässt darauf schließen, dass eine Erhöhung der Polyaminkonzentration im Bereich bis etwa 16 mM lediglich zu einer Erhöhung der Menge an gefälltem Silica führt (siehe Abschnitt 5.1.3). Der Anteil an eingeschlossenem Polyamin bleibt hingegen weitgehend konstant. Erst wenn ein Mangel an Kieselsäure auftritt, steigt der Anteil der organischen Komponente. Thermogravimetrie und Elementaranalyse deuten also auf den gleichen Trend hin.

Das theoretische Massenverhältnis von Kohlenstoff zu Stickstoff des hier eingesetzten PMPI₂₀ nimmt unter Vernachlässigung der Atomgewichte dieser beiden Elemente einen Wert von 4:1 an. Aus den Elementaranalysen wird ein Verhältnis von etwa 5:1 erhalten. Somit ist der Anteil an Kohlenstoff in den Proben höher, als er durch die alleinige Anwesenheit des Polyamins sein

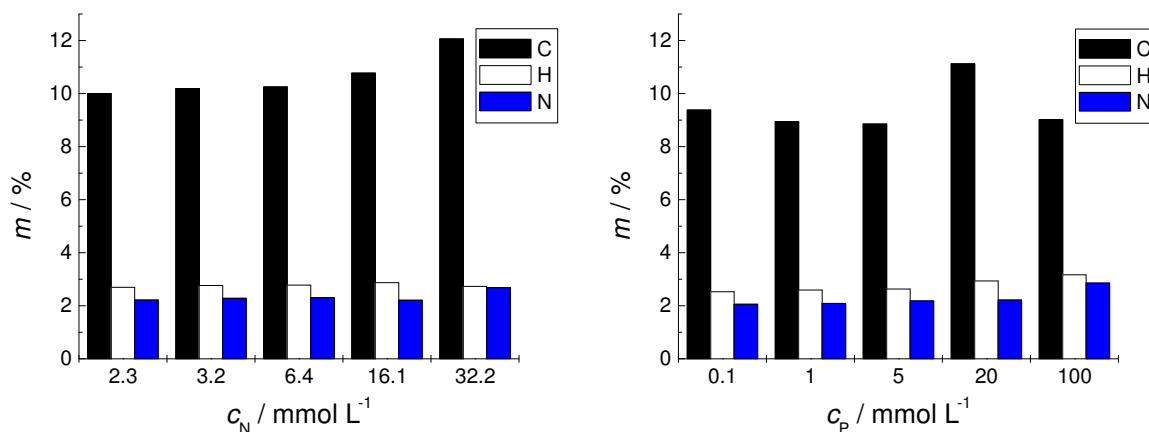


Abbildung 5.42: Zusammenfassung der Ergebnisse aller Elementaranalysen. Links: Präzipitate aus Reaktionen in Gegenwart von PMPI_{20} im Malonatpuffer; rechts: Präzipitate aus Reaktionen mit PMPI_{20} im Acetatpuffer in Anwesenheit von Phosphat.

dürfte. Es ist also eine zusätzliche kohlenstoffhaltige Verbindung, bei der es sich wahrscheinlich um Malonsäure handelt, in dem Präzipitat vorhanden.

Auch bei der Elementaranalyse der Präzipitate aus den Reaktionen mit variiertem Phosphatkonzentration wird ein ähnliches Ergebnis wie bei den thermogravimetrischen Messungen erhalten. Die Erhöhung der Phosphatmenge scheint wiederum keinen signifikanten Einfluss auf den Anteil der organischen Komponente im Präzipitat zu haben. Wie bereits bei den thermogravimetrischen Untersuchungen beobachtet wurde, sind die Ergebnisse stärkeren Schwankungen unterworfen. Dennoch werden hier für die Präzipitate Zusammensetzungen erhalten, die denen bei Variation der Polyaminkonzentration ähneln. Der Anteil von Kohlenstoff beträgt im Durchschnitt um die 10 %, und der Stickstoffgehalt liegt bei etwa 2 %. Wie schon bei den thermogravimetrischen Messungen kann also kein signifikanter Einfluss der Phosphatkonzentration auf die Zusammensetzung der Probe in Bezug auf die organischen Anteile festgestellt werden.

MIZUTANI et al. untersuchten ebenfalls die in den Präzipitaten eingeschlossene Menge an Polyamin [82]. Bei dem eingesetzten Polyamin handelte es sich um Polyallylamin. Durch Erhöhung des Verhältnisses von Stickstoff zu Silicium in der Reaktionslösung wurde auch das entsprechende Verhältnis in den erzeugten Präzipitaten erhöht. Erst bei einem Verhältnis von $\text{N:Si} = 2$ wurde ein Plateau erreicht, und die Zusammensetzung des Präzipitates änderte sich nicht mehr bei weiterer Erhöhung des Polyaminanteils.

Das N:Si -Verhältnis in dieser Arbeit erreicht einen Wert von 0.2, wenn eine Polyaminkonzentration von 32.2 mM eingesetzt wird. Die Studie von MIZUTANI bewegt sich also verglichen damit in einem Bereich mit einem extremen Mangel an Kieselsäure. Dieser Bereich beginnt in etwa bei der höchsten hier verwendeten Polyaminkonzentration von 32.2 mM. Erst bei dieser Konzentration konnte ein Anstieg des Anteils an eingebautem Polyamin festgestellt werden.

Kapitel 6

Schlussfolgerungen zu den Reaktionsmechanismen

Im Kapitel über Modellsysteme für Polyamine und Silaffine wurden die Ergebnisse der einzelnen Methoden, mit denen die Kieselsäurekondensation beobachtet wurde, nacheinander erläutert. Durch Kombination der gewonnenen Erkenntnisse kann ein weitaus tiefergehendes Verständnis für die Vorgänge während der Reaktion gewonnen werden. Im Folgenden werden daher ausgewählte Ergebnisse gegenübergestellt, um parallel ablaufende Prozesse erkennen und zueinander in Beziehung setzen zu können.

Die wichtigsten und umfangreichsten Messungen wurden unter Anwendung der Molybdat-Methode und der dynamischen Lichtstreuung durchgeführt. Mit der Molybdat-Methode kann die Abnahme der Konzentration niedermolekularer Kieselsäurespezies beobachtet werden. Durch dynamische Lichtstreuung können Durchmesser und Oberflächenladung der gebildeten Silicapartikel bestimmt werden. Die Kombination beider Methoden kann dazu beitragen, die Lücke zwischen der Beobachtung von niedermolekularen und makromolekularen Silicaspezies zu schließen.

In Abschnitt 4.1.4 wurde untersucht, wie schnell sich das kubische Oktamer unter Einfluss einer sauren Molybdatlösung zersetzt. Dabei hat sich gezeigt, dass die größte, komplett durch die Molybdat-Methode erfasste Kieselsäurespezies noch größer sein muss als das Kieselsäureoktamer. Das Ende der initial phase und das damit verbundene Absinken der gemessenen Kieselsäurekonzentration bedeutet, dass die Kondensationsreaktion so weit fortgeschritten ist, dass nun Spezies vorhanden sind, die nicht länger durch die Molybdat-Methode vollständig aufgelöst werden. Die initial phase ist bei Einsatz des Malonatpuffers etwa 14 Minuten lang. Mit dynamischer Lichtstreuung können zu diesem Zeitpunkt in einer Reaktion ohne Additiv die ersten Partikeldurchmesser bestimmt werden. Diese liegen zwischen 0.7 und 0.8 nm. Nach ILER könnte es sich bei Partikeln dieser Größe in etwa um Kieselsäureoktamere handeln [46]. Nach eigenen Computermodellierungen würde ein solches Partikel bis zu 12 Siliciumatome enthalten. Allerdings muss berücksichtigt werden, dass mit DLS der hydrodynamische Durchmesser des Partikels bestimmt

wird. Das reale Partikel ist also kleiner. Zudem ist der Messfehler der dynamischen Lichtstreuung zu Beginn der Reaktion noch recht groß. Unter der Annahme, dass die Partikel zum Ende der initial phase nicht größer als 1.2 nm sind, sollte vollständig molybdatreaktive Kieselsäure nicht mehr als etwa 30 Siliciumatome enthalten.

Eine zweite wichtige Fragestellung dreht sich um die Größe der Kieselsäurespezies, welche mit den Polyaminen wechselwirken. Die bisher erhaltenen Ergebnisse deuten darauf hin, dass Polyamine mit Monokieselsäure kein Präzipitat bilden, sondern dass eine kondensierte Spezies benötigt wird. Aus den DLS-Messungen ist bekannt, dass die Streuintensität in Reaktionen mit Polyaminen im Malonatpuffer nach etwa 13 bis 15 Minuten rasch zu steigen beginnt. Dies markiert den Zeitpunkt des Erscheinens erster Polyamin-Kieselsäure-Aggregate, welche später ein Präzipitat bilden. Somit fallen das Ende der initial phase der Molybdat-Methode und der Beginn der Bildung von großen Silicapartikeln nahezu zusammen. Das heißt, dass die größte, vollständig molybdatreaktive Kieselsäurespezies und die Spezies, aus welcher das Präzipitat aufgebaut wird, in etwa den gleichen Polymerisationsgrad aufweisen. Dies ist jedoch reiner Zufall, da die Geschwindigkeit der Auflösung der betreffenden Kieselsäurespezies in einer sauren Molybdatlösung nichts mit der Wechselwirkung dieser Spezies mit Polyaminen zu tun hat. Da der Polymerisationsgrad der molybdatreaktiven Spezies aber schon bestimmt ist, kann nun gefolgert werden, dass lineare Polyamine mit solchen Kieselsäurespezies ein Präzipitat bilden, welche mindestens einen Kondensationsgrad von 8 bis 30 Siliciumatomen erreicht haben.

Der Abstand der Stickstoffatome in einem Polyethylenimin beträgt etwa 3.8 Å. Im Fall der Polypropylenimine sind die Amingruppen ca. 5.1 Å voneinander entfernt. Wenn es einen Zusammenhang zwischen der Größe der Silicaspezies und diesen Abständen geben würde, dann müsste der Beginn der Partikelbildung bei Verwendung von PEIs bereits früher einsetzen. Dies ist jedoch nicht der Fall. Für beide Spacerlängen wird im Rahmen der Messungenauigkeit die gleiche Dauer bis zum Anstieg der Streuintensität beobachtet. Der Abstand der Amingruppen voneinander ist zumindest im Vergleich von Aminen mit zwei und drei Kohlenstoffatomen als Spacer für die Zeitspanne bis zur Präzipitatbildung nicht von Bedeutung.

Nun kann auch begründet werden, warum in Systemen, in denen eine Präzipitation stattfindet, nie eine signifikante Veränderung der kinetischen Kurven der Molybdat-Methode beobachtet werden kann. Das Ende der initial phase zeigt den Zeitpunkt, an dem die Kondensationsreaktion weit genug fortgeschritten ist, so dass die ersten nicht molybdatreaktiven Kieselsäurespezies vorliegen. Das Ansteigen der Streuintensität in der DLS markiert den Zeitpunkt, an welchem die Kieselsäureoligomere mit den Polyaminen die ersten Silicapartikel bilden. Es kann davon ausgegangen werden, dass diese Partikel nicht mehr molybdatreaktiv sind. Wenn nun der Zeitpunkt der Intensitätserhöhung auch nur ein wenig hinter dem Ende der initial phase liegt, sind die Kieselsäurespezies, die mit dem Polyamin wechselwirken und das Präzipitat bilden, größer als die größte molybdatreaktive Spezies. Somit kann der Präzipitationsvorgang mit der Molybdat-

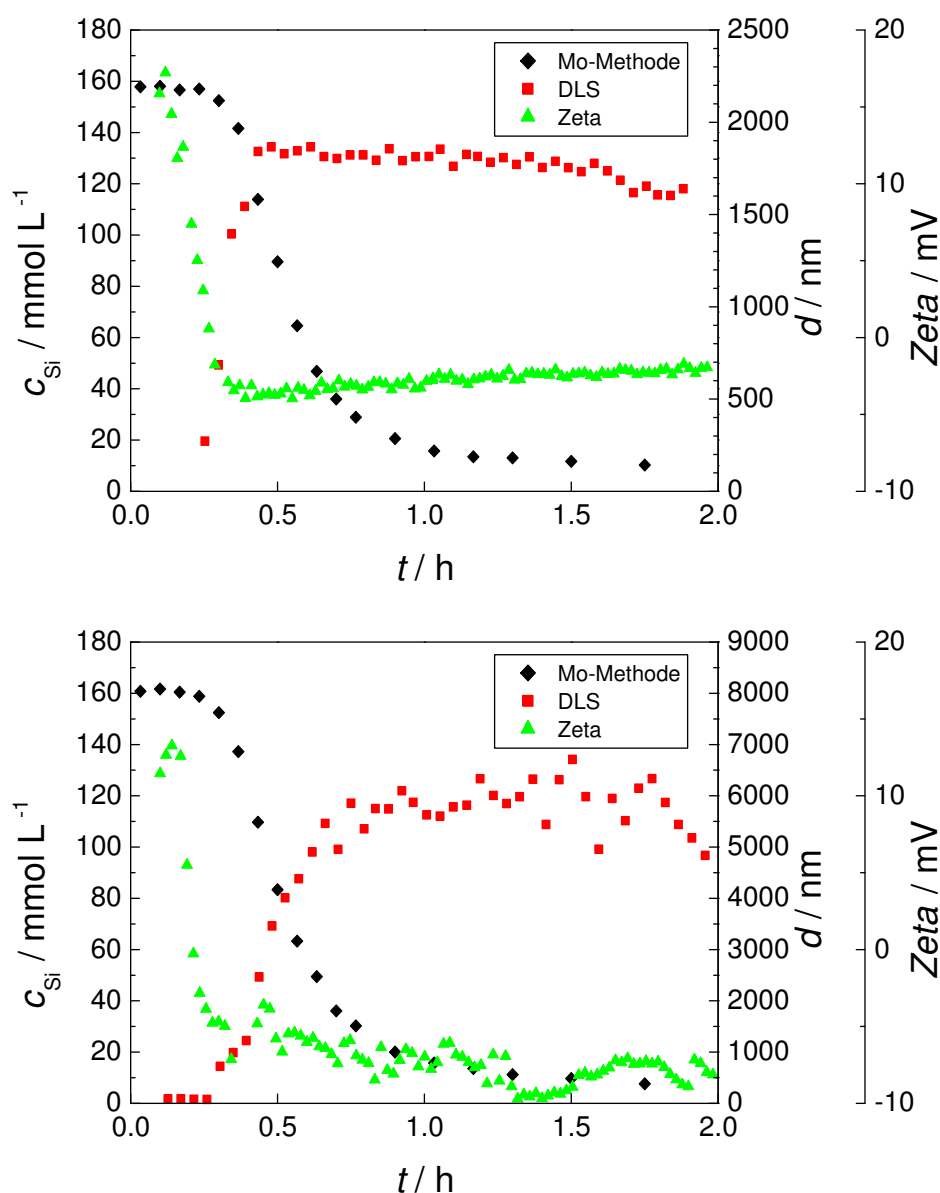


Abbildung 6.1: Kombination von Molybdat-Methode und dynamischer Lichtstreuung. Oben: Reaktion in Gegenwart von PMPI_{20} ; unten: Reaktion in Gegenwart von PDMAEMA. Beide Reaktionen laufen im malonat-gepufferten System ab.

Methode nicht nachgewiesen werden, da eine Umwandlung von nicht molybdatreaktiven Oligomeren zu ebenfalls nicht molybdatreaktiven Partikeln stattfindet. Es kann mit der Molybdat-Methode also kein Einfluss der Polyamine auf die Kondensationskinetik beobachtet werden.

Zur Verdeutlichung dieser These zeigt Abbildung 6.1 die verschiedenen Messungen der Kondensationsreaktionen in Gegenwart von Polyaminen im Malonatpuffer übereinandergelegt. Nach etwa 14 Minuten endet die initial phase der Molybdat-Methode. Nach 15 Minuten beginnt die

Streuintensität der Reaktionslösung zuzunehmen und erste Partikel sind nachzuweisen. Ab diesem Zeitpunkt findet ein rapides Partikelwachstum statt. Das Ende der initial phase liegt also tatsächlich vor dem Zeitpunkt der Partikelbildung. Zusätzlich ist noch die Entwicklung des Zeta-Potentials dargestellt. Das Zeta-Potential kann, wie die Partikelgröße, nicht von Beginn der Reaktion an beobachtet werden. Das zunächst positive Potential fällt in den ersten Minuten der Reaktion und durchläuft bei einer Reaktionszeit von etwa 15 Minuten den Nullpunkt, um dann in den negativen Bereich zu wandern. Der Zeitpunkt des Nulldurchlaufes ist von besonderer Wichtigkeit, da genau hier das Partikelwachstum beginnt.

Das Zeta-Potential beginnt schon vor dem schnellen Partikelwachstum zu sinken. Die Polyamin-Aggregate mit positiver Ladung scheinen also zu dieser Zeit bereits mit oligomeren Silicaspezies wechselzuwirken. Gleichzeitig wird jedoch noch die initial phase der Molybdat-Methode beobachtet. Anscheinend werden die Oligomere in den Polyamin-Aggregaten zunächst in einem lockeren Verbund gehalten, ohne dass sie zusammen kondensieren. Dieser Verbund kann unter den Bedingungen der Molybdat-Methode wieder aufgelöst werden, so dass die Oligomere freigesetzt werden, die dann bis zum Ende der initial phase vollständig als Monokieselsäure nachgewiesen werden können. Erst mit dem Nulldurchgang des Zeta-Potentials entstehen plötzlich hochkondensierte Spezies, die schnell kompakte Silicapartikel bilden. Abbildung 6.2 verdeutlicht das vorgeschlagene Modell. Die durch dynamische Lichtstreuung bestimmten Partikeldurchmesser wachsen ohne Unterbrechung zu einer Größe von einigen tausend Nanometern heran. Damit sind sie deutlich größer als jene Partikel, welche in den REM-Aufnahmen beobachtet werden. Der Grund hierfür liegt darin, dass mit dynamischer Lichtstreuung zu einem Aggregat verwachsene Primärpartikel nicht unterschieden werden können und somit als einzelnes größeres Partikel nachgewiesen werden. Im Abschnitt über die Partikelmorphologie 5.4 wurde bereits erwähnt, dass eine Vereinigung von Partikeln stattfindet, und dass diese am ehesten von Partikeln mit ungeladener Oberfläche vollzogen wird. Auch die Aggregate der verwachsenen Partikel entstehen also zu dem Zeitpunkt, an dem das Zeta-Potential den Wert Null aufweist. Je nachdem, ob sich Polyamin-Aggregate zu diesem Zeitpunkt nahe sind oder nicht, ergeben sich isolierte oder verwachsene Partikel (siehe Abbildung 6.2). Durch eine hohe Polyaminkonzentration wird die Wahrscheinlichkeit eines Zusammentreffens der Polyamin-Aggregate deutlich erhöht.

Durch die DLS-Messungen ist bekannt, dass auch in Abwesenheit von mehrfach negativ geladenen Anionen durch Polyamine größere Silicapartikel gebildet werden, als dies in Reaktionen ohne Polyamine geschieht. Auch die isoliert vorliegenden Polyaminmoleküle sind in der Lage, Kieselsäureoligomere zu kleineren Partikeln zu verbinden. Da die Partikel jedoch die gleiche Größenordnung besitzen wie die Polyaminmoleküle, bildet sich kein Präzipitat. Auch dieser Sachverhalt ist in Abbildung 6.2 dargestellt.

PDMAEMA verhält sich als Polymer mit Amingruppen ähnlich wie die kurzkettigen, linearen Polyamine. Auch PDMAEMA bildet entweder kleinere Partikel oder ein Präzipitat in Abhängig-

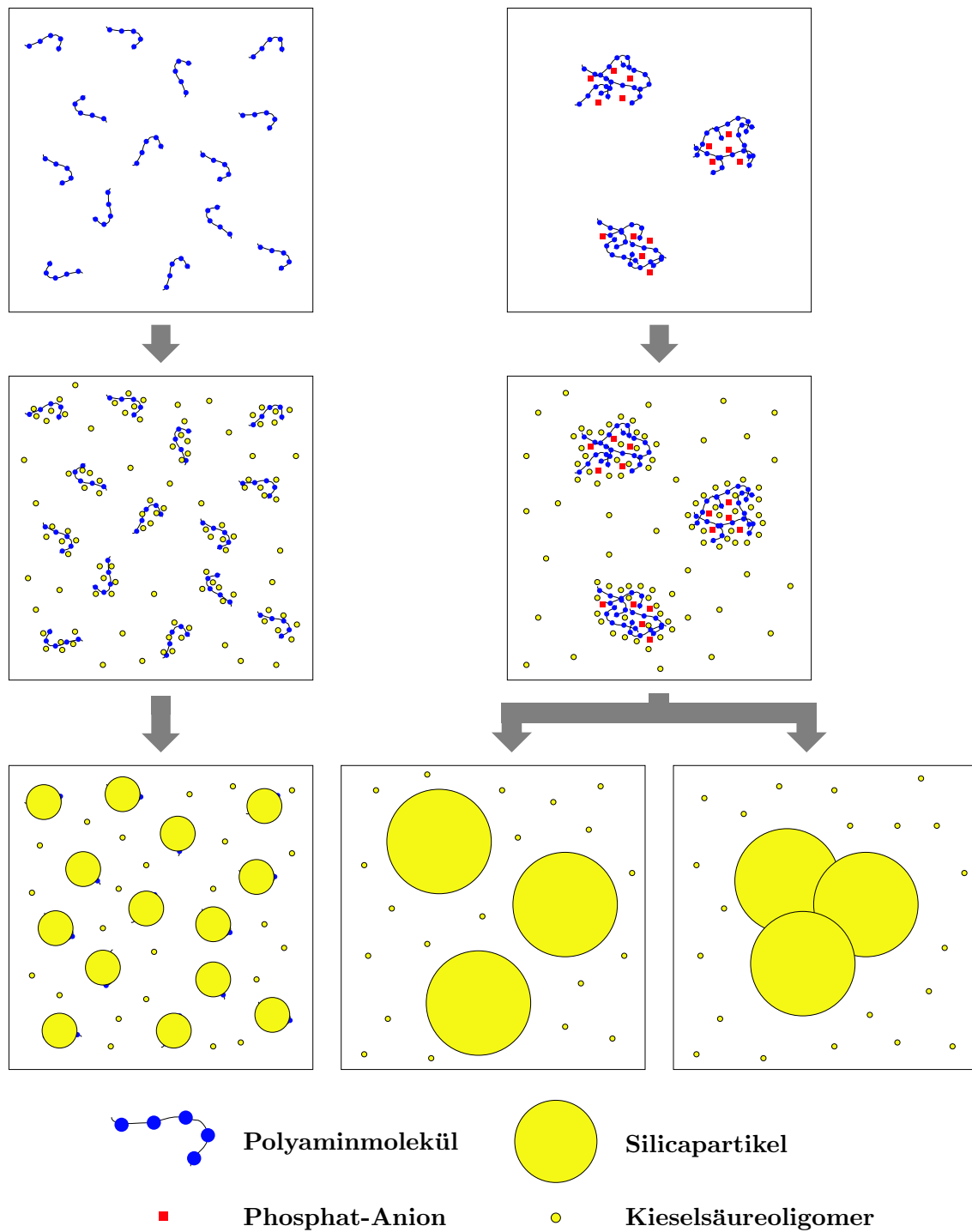


Abbildung 6.2: Modell zur Interaktion von linearen Polyaminen und Kieselsäure. Links: In Abwesenheit von mehrfach negativ geladenen Anionen liegen die Polyaminmoleküle isoliert in Lösung vor. Dennoch entstehen mit Kieselsäureoligomeren schnell Partikel in der Größenordnung der Polyaminmoleküle. Rechts: Sind Phosphat-Anionen vorhanden, formen sie zusammen mit den Polyaminmolekülen Aggregate, die von Kieselsäureoligomeren durchzogen werden und dann ein Präzipitat bilden. Der Übergang vom mittleren zum unteren Stadium der Reaktion findet bei einem Zeta-Potential von Null statt.

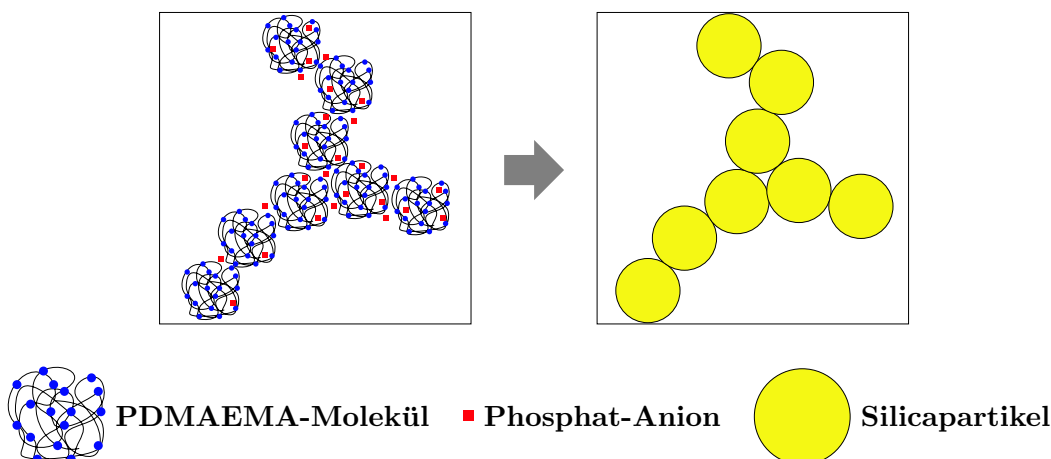


Abbildung 6.3: Modell zur Interaktion von PDMAEMA und Kieselsäure. Die Gestalt der Polymer-Aggregate bestimmt die Morphologie des Präzipitates.

keit von der Art der anwesenden Anionen. Das mit der Hilfe von PDMAEMA gefällte Silica weist aber eine völlig andere Morphologie auf als die Präzipitate der linearen Polyamine. Es bildet sich ein voluminöser Niederschlag, der unter dem Rasterelektronenmikroskop als poröser Festkörper erscheint. Dies ist entweder auf die verschiedenen Strukturen der beiden Polyaminsorten oder aber auf die unterschiedliche Größe der Moleküle zurückzuführen. Die Folge ist dann eine andere Anordnung der PDMAEMA-Moleküle in den Aggregaten (siehe Abbildung 6.3). Während sich die linearen Polyamine zu dichten „Polyamin-Tröpfchen“ verbinden, aus denen sphärische Partikel entstehen, bilden die PDMAEMA-Moleküle womöglich ein Netzwerk, dass dann durch Kieselsäure mineralisiert wird und auf diese Weise ein schwammartiges Präzipitat formt.

Bei den Reaktionen mit dem Polyamid PDMAA beginnt die Erhöhung der durch DLS gemessenen Streuintensität im malonat-gepufferten System nach etwa 23 Minuten, im acetat-gepufferten System nach 50 Minuten und im glykolat-gepufferten System nach 167 Minuten. Diese Beobachtungen korrelieren sehr gut mit den Zeitpunkten, zu denen die erste Trübung im Reaktionsgefäß beobachtet werden kann. Der Einsatz von PMPI_{20} führt ebenfalls in allen drei Puffersystemen zu einer plötzlichen Erhöhung der Streuintensität. Nur findet diese nun bereits nach jeweils 15, 24 beziehungsweise 45 bis 70 Minuten statt. Wie aber von den Polyaminen bekannt ist, wird bei Einsatz vom PMPI_{20} nur in Anwesenheit des Malonatpuffers eine Präzipitation beobachtet. Die Trübung der Reaktionslösung setzt nach etwa 18 Minuten ein. Somit beginnt die durch das Additiv ausgelöste Partikelbildung bei Einsatz von linearen Polyaminen deutlich früher. Dies könnte darauf hindeuten, dass die Wechselwirkungen zwischen Polyaminen und Kieselsäure deutlich stärker sind als zwischen Polyamiden und Kieselsäure. Eventuell deutet dieser Zeitunterschied auch auf einen anderen Wirkungsmechanismus der Polyamide hin.

Einige Hinweise auf den Mechanismus, nach dem die Polyamide zur Bildung von Präzipitaten beitragen, konnten in dieser Arbeit gefunden werden. Polyamide sind, im Gegensatz zu Polyami-

nen, nicht oder nur schwer protonierbar. Daher liegen sie in wässriger Lösung nahezu neutral vor. Ohne gegenseitige Abstoßung ist es für Polyamide einfach, Aggregate zu bilden. Polyamine hingegen sind Polyelektrolyte. Sind die Amingruppen zum Teil protoniert, so stoßen sich die Moleküle gegenseitig ab. Deshalb benötigen Polyamine mehrfach negativ geladene Anionen, um diese Abstoßung zu überwinden und Aggregate zu bilden. Im Fall der Polyamide liegen diese Aggregate ständig vor. Daher kann auch in allen verwendeten Puffersystemen ein Präzipitat beobachtet werden.

Allein die Fähigkeit zur Bildung von Aggregaten erklärt jedoch nicht die Präzipitationsaktivität der Polyamide. Die Aktivität der Amidfunktion selbst muss noch erforscht werden. Sowohl Amin- als auch Amidgruppen weisen ein Stickstoffatom auf. Allerdings ist die chemische Umgebung sehr unterschiedlich. Das Stickstoffatom einer Amingruppe ist tetraedrisch von drei Substituenten und einem freien Elektronenpaar umgeben und leicht protonierbar. Im Fall einer Amidgruppe ist die Koordination am Stickstoffatom aufgrund der Mesomerie mit der benachbarten Carbonylfunktion trigonal planar. Das Stickstoffatom einer Amidgruppe besitzt ebenfalls ein freies Elektronenpaar, welches aber aufgrund der Mesomerie nicht am Stickstoffatom lokalisiert ist. Amidfunktionen wirken nicht basisch und sind kaum zu protonieren. Der Mechanismus der Wechselwirkung mit Kieselsäurespezies kann daher im Fall der Polyamide nicht die Anwesenheit ionischer Spezies voraussetzen. Sowohl bei Amin- als auch bei Amidgruppen handelt es sich jedoch um Wasserstoffbrücken-Akzeptoren. Kieselsäureoligomere mit ihren zahlreichen Silanolgruppen gehen bereitwillig solche Wasserstoffbrückenbindungen ein. Dies scheint in der Tat die entscheidende Wechselwirkung zwischen Additiv und Kieselsäure zu sein. Belegt wird diese Theorie von den Experimenten, welche in Gegenwart von PHEAA und PMEAA durchgeführt wurden. PHEAA ist präzipitationsinaktiv, da es zu jeder Amidfunktion eine Hydroxylgruppe aufweist. Aufgrund von intramolekularen Wasserstoffbrückenbindungen wird das Polymer vermutlich durch sich selbst inhibiert. Im PMEAA sind diese OH-Gruppen durch Methoxygruppen ersetzt, und eine Präzipitationsaktivität ist nachweisbar. Die Eigenschaft als Wasserstoffbrücken-Akzeptor scheint also entscheidend für die Aktivität der Additive zu sein. Wenn die längere Dauer zur Bildung eines Präzipitates bei Einsatz der Polyamide als verringerte Aktivität ausgelegt wird, so könnte dies dadurch erklärt werden, dass im Fall der Polyamide die Wechselwirkungen mit Kieselsäurespezies schwächer ausgeprägt sind.

Die Präzipitationsaktivität der Polyamide wirft aber noch weitere Rätsel auf. Bei der Bildung von Proteinen verbinden sich Aminosäuren unter Bildung von Amidgruppen. Das Rückgrat eines jeden Proteins ist eine lange Kette von Amidfunktionen, in der die Stickstoffatome durch je zwei Kohlenstoffatome voneinander getrennt sind. Trotz dieser Analogie zu den Polyethylenimininen sind Proteine, wie zum Beispiel Albumin, nicht in der Lage, in der Gegenwart von Kieselsäure ein Präzipitat zu bilden. Proteine sind jedoch im Gegensatz zu den in dieser Arbeit verwendeten Polymeren sehr komplex aufgebaut. Innerhalb eines Proteinmoleküls existiert eine Vielzahl von

unterschiedlichen Wechselwirkungen, die dafür verantwortlich sein können, dass das Rückgrat von Proteinen keine Präzipitationsaktivität hervorruft. Zum Beispiel wird die Struktur von Proteinen unter anderem durch intramolekulare Wasserstoffbrückenbindungen erzeugt. Auf diese Weise kann es zu einer Absättigung der Bindungsmöglichkeiten kommen, so dass keine oder zumindest keine nennenswerte Anzahl von intermolekularen Wasserstoffbrückenbindungen mehr ausgebildet werden kann.

Kapitel 7

Computer-Modellierungen

7.1 Kieselsäureoligomere

Die Modellierungsstudien an den Kieselsäureoligomeren sollen dem Verständnis dienen, warum bestimmte Oligomerenspezies gegenüber anderen bevorzugt auftreten. Das Hexamer in der Form eines trigonalen Prismas, besonders jedoch das kubische Oktamer sind sehr stabile Spezies. Diese zwei Oligomere wurden in mehreren Studien bereits als dominante Spezies in wässriger Lösung identifiziert [108, 109]. Dazu wurden Methoden wie ^{29}Si -NMR-Spektroskopie oder ESI-MS eingesetzt. In Abbildung 7.1 sind einige Ergebnisse solcher Untersuchungen dargestellt. Außer den beiden sehr stabilen Oligomeren wurden noch einige kleinere Spezies in Lösung nachgewiesen. Dabei handelt es sich neben dem Monomer und dem Dimer oft um kleine, cyclische Spezies. Die Charakterisierung neuer Spezies dauert bis heute an. So konnte die Existenz von zwei bisher unbekannten Tetrameren, einem trisubstituierten Monomer und einem bicyclischen Tetramer, durch ^{29}Si -NMR-Studien belegt werden [109].

Die in dieser Arbeit durchgeführten Moleküldynamikrechnungen an Kieselsäureoligomeren in der Gasphase ergeben unabhängig von der Struktur des jeweiligen Isomers stets dasselbe Ergebnis. Die erhaltenen Konformationen weisen zwischen jeweils drei Siliciumatomen bevorzugt einen Winkel von etwa 90° auf. Dadurch wird die rechtwinklige Struktur eines Viererringes quasi vorgegeben. Dieser Ring ist eine Grundbaueinheit sowohl des stabilen Hexamers mit drei Viererringen und zwei Dreerringen, als auch des kubischen Oktamers, welches aus sechs Viererringen besteht. In Abbildung 7.2 sind die Strukturen von Hexamer und Oktamer grafisch dargestellt. Des Weiteren sind dort die Strukturen der ersten Minima der Moleküldynamikrechnungen abgebildet, also die Konformationen mit dem geringsten gefundenen Energieinhalt. Bei den gezeigten Molekülen handelt es sich um die linearen Isomere von Trimer bis Oktamer. Es ist sehr gut zu erkennen, dass die Struktur eines Viererringes, gelegentlich auch die eines Dreieringes, durch die dargestellte Konformation schon vorgegeben ist und durch Wasserstoffbrückenbindungen fixiert wird. Somit kann bei jedem der gezeigten Moleküle eine Reihe von Kondensationsreaktionen zur Bildung einer

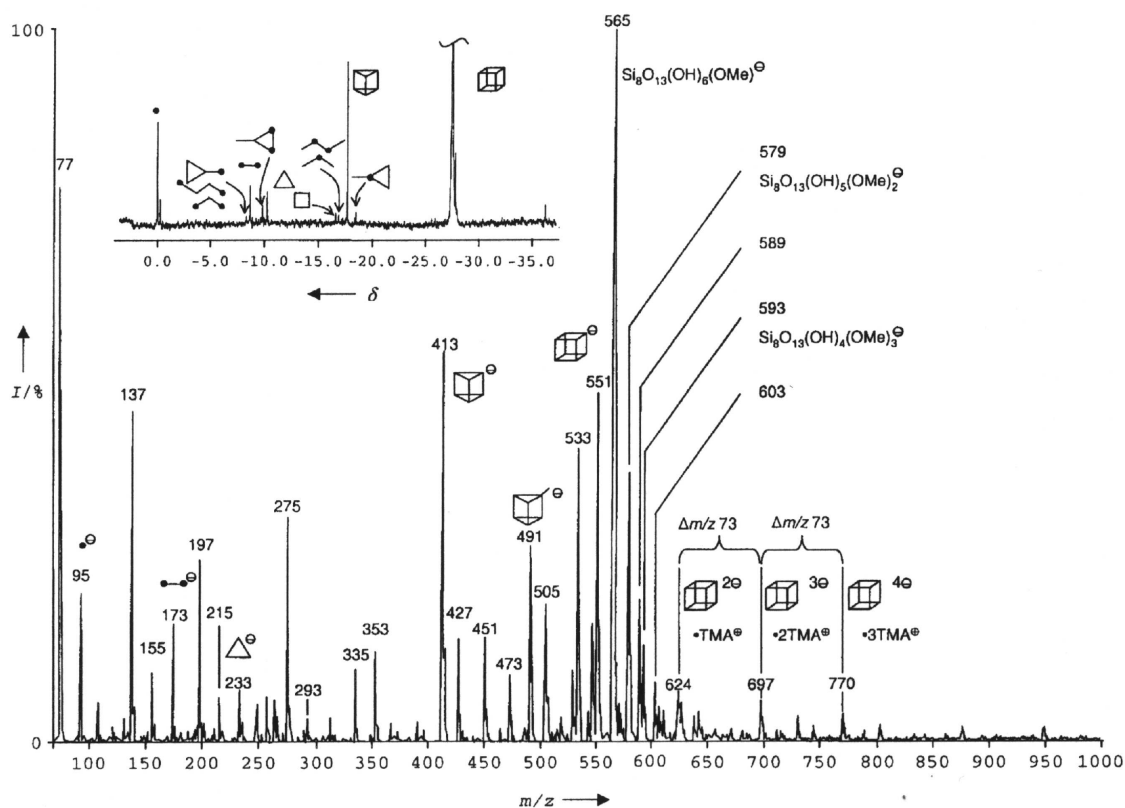


Abbildung 7.1: In wässriger Lösung nachgewiesene Kieselsäureoligomere (entnommen aus [108]). Durch ESI-MS und ^{29}Si -NMR-Spektroskopie wurden das kubische Oktamer und das trigonal-prismatische Hexamer als dominante Spezies identifiziert. Auch kleinere, cyclische Moleküle sind nachweisbar.

dem prismatischen Hexamer oder den kubischen Oktamer ähnlichen Struktur führen.

Das Trimer wird durch eine doppelte H-Brücke in einer Dreiering-ähnlichen Konformation gehalten. Beim Tetramer bildet sich ebenfalls eine Ringstruktur. Allerdings entsteht kein einfacher Viererring. Stattdessen ragt das vierte Siliciumatom in den Raum hinein, so dass sich bereits der Aufbau einer dreidimensionalen Struktur andeutet. Dadurch können drei statt ansonsten lediglich zwei H-Brücken gebildet werden. Das Pentamer geht mit seiner Struktur eher in Richtung des kubischen Oktamers mit einer quadratischen Grundfläche. Diese Konformation wird bereits durch vier H-Brücken aufrecht gehalten. Im Falle des Hexamers hat sich fast schon die Struktur des trigonal-prismatischen Hexamers nachgebildet. Heptamer und Oktamer zeigen ebenfalls eine Vielzahl an Strukturelementen des prismatischen Hexamers und des kubischen Oktamers. Auch wenn sich aufgrund der inzwischen recht langen Ketten keine kompakten Strukturen mehr ausbilden, sondern die Moleküle eher eine etwas längliche Konformation einnehmen, wird das Muster der bevorzugten Ausbildung rechter Winkel dennoch weiter fortgeführt. Das Oktamer wird durch insgesamt neun H-Brücken zusammengehalten. Aufgrund der längeren Kette bieten sich natürlich auch viel mehr Möglichkeiten zur Ausbildung von Wasserstoffbrückenbindungen.

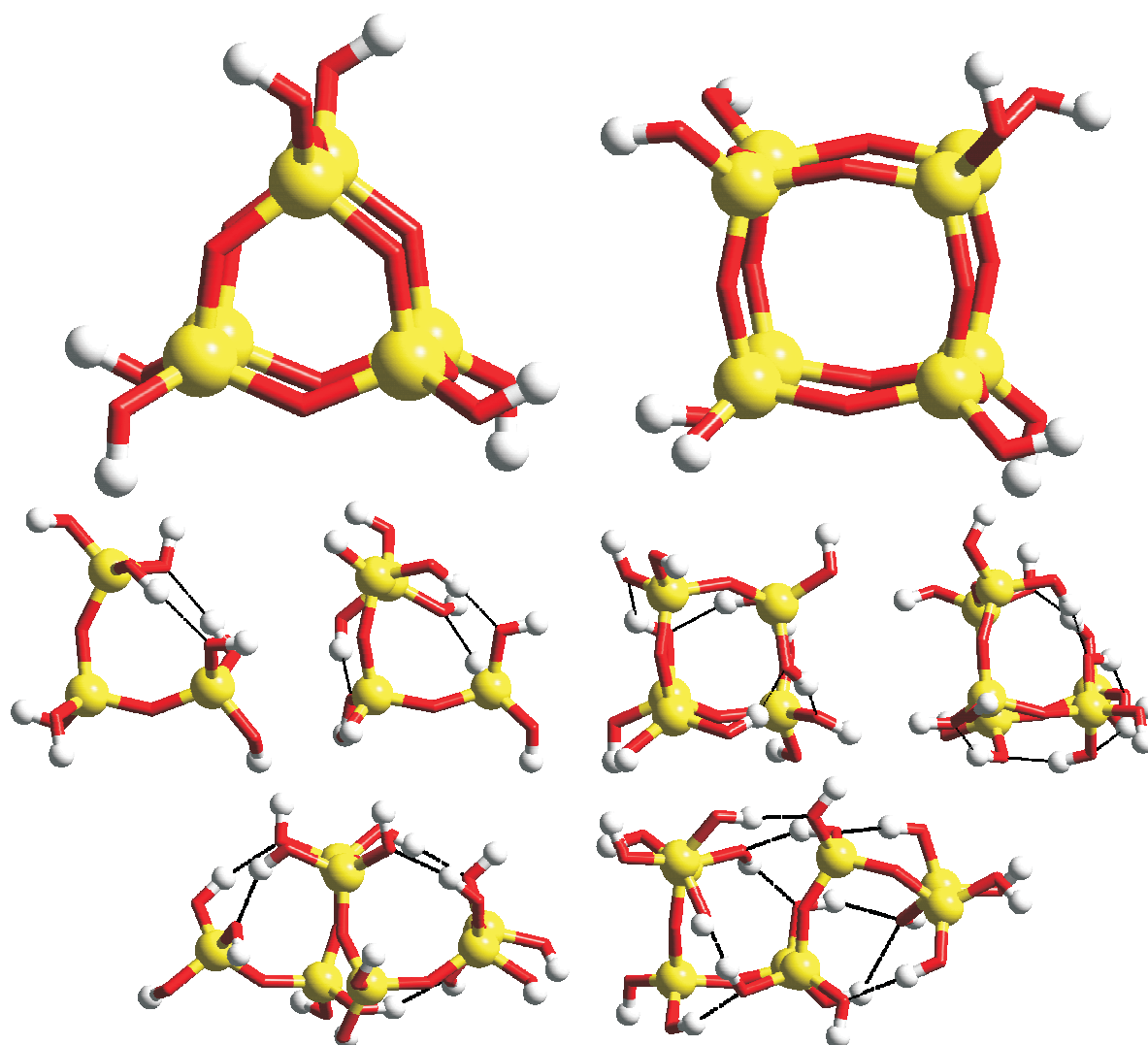


Abbildung 7.2: Berechnete Konformationen der linearen Kieselsäureoligomere. Oben: Die in Lösung stabilsten Oligomere, das trigonal-prismatische Hexamer und das kubische Oktamer. Mitte und unten: Die Konformationen mit dem jeweils geringsten gefundenen Energieinhalt aus den Moleküldynamikrechnungen an den linearen Isomeren der Oligomere von Trimer bis Oktamer. Die Wasserstoffbrücken, welche die Konformationen fixieren, sind als gepunktete, schwarze Linien dargestellt.

Der Grund für die Ausbildung dieser rechtwinkligen Strukturen ist unter anderem das Bestreben des Systems, eine maximale Anzahl von Wasserstoffbrückenbindungen auszubilden. Dazu müssen möglichst viele Silanolgruppen des Moleküles einen für die Bildung von Wasserstoffbrücken optimalen Abstand voneinander erreichen. Wenn nun drei Siliciumatome durch eine Wasserstoffbrückenbindung zwischen den Silanolgruppen der beiden äußeren Siliciumatome in eine Dreiering-Konformation gebracht werden, dann stehen diese drei Siliciumatome in einem Winkel von etwa 90° zueinander.

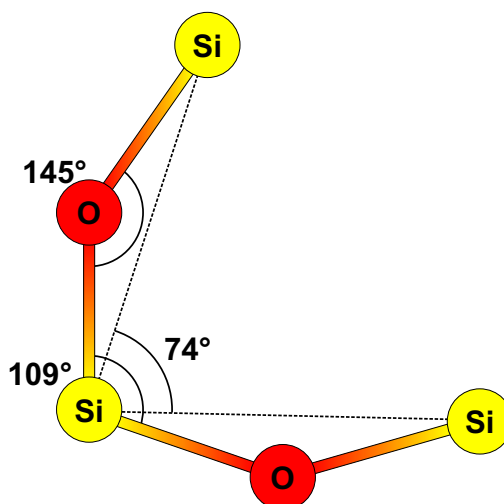


Abbildung 7.3: Bindungswinkel in siloxanverbrückten Einheiten. Durch die optimalen Bindungswinkel an Silicium- und Sauerstoffatomen von 109° beziehungsweise 145° spannen drei Siliciumatome, welche sich mit den verbrückenden Sauerstoffatomen in einer Ebene befinden, einen Winkel von 74° auf. Dies ist der minimale Winkel, in dem drei Siliciumatome spannungsfrei zueinander stehen können. Berücksichtigt man die freien Drehbarkeiten des Systems, können drei Siliciumatome in einem linear gebauten Kieselsäureoligomer auch größere Winkel zueinander einnehmen. Die Valenzen der Siliciumatome sind in dieser Abbildung nicht abgesättigt.

Durch Betrachtung der Winkel zwischen den Siliciumatomen wird ebenfalls ersichtlich, warum das vierte Siliciumatom im Tetramer nicht mehr in einer Ebene mit den anderen Siliciumatomen liegt. Nur bei einem Winkel von mehr als 90° könnten vier Siliciumatome, welche sich in einer U-förmigen Konformation befinden, in einer Ebene liegen, ohne dass es zu sterischer Hinderung kommt. Da sich jedoch Wasserstoffbrückenbindungen zwischen den Silanolgruppen des ersten und des dritten Siliciumatoms der Kette ausbilden, ist der Winkel zwischen den ersten drei Siliciumatomen zu klein. Aus diesem Grund kann keine U-förmige Konformation mehr eingenommen werden. Das vierte Siliciumatom weicht stattdessen in den Raum hinein aus.

Die bevorzugten Bindungswinkel an Silicium- und Sauerstoffatomen betragen etwa 109° beziehungsweise 145° . Wenn sich drei Siliciumatome zusammen mit den beiden verbrückenden Sauerstoffatomen in einer Ebene befinden, kann der Winkel, den die drei Siliciumatome aufspannen, einen Wert von etwa 74° annehmen. Dies ist der minimale Winkel, den drei Siliciumatome spannungsfrei zueinander einnehmen können. Dieser Sachverhalt wird in Abbildung 7.3 verdeutlicht und ist für die Ausbildung kondensierter Ringstrukturen von Bedeutung. In einem Dreiring nehmen die Siliciumatome Winkel von 60° zueinander ein, in einem Viererring sind es 90° . Somit kann sich ein Viererring bilden, ohne dass es zu nennenswerten Ringspannungen kommt. Bei einem Dreiring ist es nicht zu vermeiden, dass das Ringsystem gespannt ist.

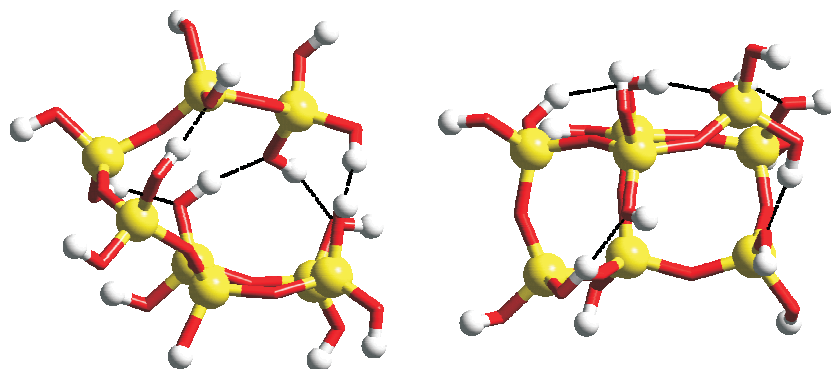


Abbildung 7.4: Berechnete Konformation eines verzweigten Kieselsäureoligomers. Das Oktamer, aufgebaut aus einem Viererring und einer Viererkette, ist in der Seitenansicht (links) und in der Aufsicht (rechts) zu sehen. Die Wasserstoffbrücken, welche die Konformation fixieren, sind als gepunktete, schwarze Linien dargestellt.

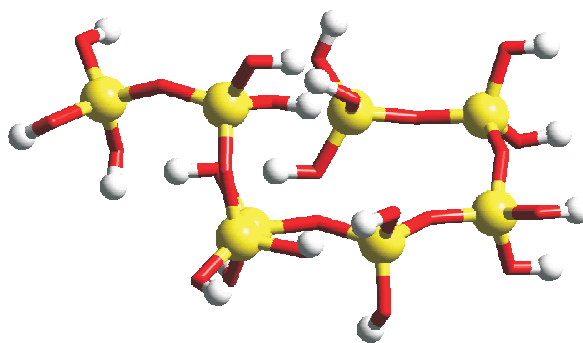


Abbildung 7.5: Berechnete Konformation des linearen Kieselsäure-Oktamers im wässrigen System. Wassermoleküle sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt. Da sich jedoch hauptsächlich Wasserstoffbrücken zu Wassermolekülen ausbilden, wird ebenfalls auf die Darstellung der H-Brücken verzichtet.

Simulationen mit nicht-linearen Oligomeren bringen sehr ähnliche Ergebnisse hervor wie die Modellierungen mit den linear gebauten Isomeren. In einem verzweigten Oligomer wirkt die Verzweigung meist als Eckpunkt einer rechtwinkligen Struktur. Sind hingegen bereits verknüpfte Zyklen in der Struktur vorhanden, so ordnen sich die noch freien Teile des Moleküls in einer zweiten Ebene über der Ringstruktur an, so dass die Bildung einer dreidimensionalen Struktur initiiert wird. Dieses Phänomen ist in Abbildung 7.4 dargestellt. Die Simulationen mit nicht-linearen Oligomeren unterstützen also die Ergebnisse aus den Dynamikrechnungen mit linearen Oligomeren. Dennoch sind die Ergebnisse der Rechnungen mit linearen Oligomeren am bedeutendsten, da diese Oligomere die meisten Freiheitsgrade aufweisen. Während in den anderen Fällen bereits die Struktur in Ansätzen vorgegeben ist, ordnen sich die linearen Oligomere allein aufgrund von Bindungswinkeln und Wasserstoffbrücken in systematischen, rechtwinkligen Konformationen an.

Zur Erweiterung des Modelles wird versucht, eine wässrige Lösung zu simulieren. In Abbildung 7.5 ist das Ergebnis einer Dynamikrechnung mit einem linearen Oktamer in einer Wasserbox gezeigt. Durch die Simulation einer wässrigen Umgebung erhält dieses Modell eine Relevanz für reale Systeme. Die Anwesenheit der Wassermoleküle erzeugt hier eine weitaus größere Anzahl an Möglichkeiten für die Bildung von Wasserstoffbrückenbindungen. Daher bilden sich in diesem Fall nicht nur Wasserstoffbrücken zwischen Atomen des Oktamers. Es können auch Brückenbindungen zu Wassermolekülen auftreten oder Wassermoleküle können verbrückend zwischen zwei Teilen des Oktamers stehen. Deshalb ist die resultierende Konformation nicht so kompakt wie im Fall der Simulationen ohne Wasser. Es bildet sich eine eher dreidimensionale Ringstruktur aus. Dennoch weist das Molekül eine Vielzahl rechter Winkel auf, so dass die für die isolierten linearen Oligomere getroffenen Aussagen auch eine gewisse allgemeine Bedeutung für die realen, wässrigen Systeme haben könnten.

Die thermodynamische Begründung für die Stabilität des prismatischen Hexamers und des kubischen Oktamers liegt im hohen Grad der Kondensation, den diese Spezies aufweisen. Alle Silicaspezies streben einen möglichst hohen Kondensationsgrad und damit eine Minimierung der Anzahl der Silanolgruppen an. Auf diese Weise wird die Anzahl der durch die Reaktion frei werdenden Wassermoleküle maximiert, wodurch die Reaktion eine positive Entropiebilanz erhält. Die Ergebnisse der hier durchgeführten Simulationen zeigen thermodynamisch stabile Konformationen diverser Kieselsäureoligomere. Allerdings lässt sich die Stabilität des prismatischen Hexamers und des kubischen Oktamers mit dieser Studie nicht direkt begründen, da die berechneten Energien der verschiedenen Oligomere aufgrund unterschiedlicher Konnektivitäten nicht miteinander vergleichbar sind. Eine Simulation der eigentlichen Kondensationsreaktion ist mit Kraftfeld-Methoden ebenfalls nicht möglich, so dass auch entropische Effekte nicht erfasst werden können. Stattdessen kann mit dieser Studie gezeigt werden, dass sich das prismatische Hexamer und das kubische Oktamer leicht bilden können, da ihre Strukturen bereits für weniger kondensierte Spezies stabile Konformationen darstellen.

Durch aufwändigere Modellierungsmethoden können weitere Informationen über die Kondensationsreaktion der Kieselsäure, besonders im Bereich der Oligomere, erhalten werden. PEREIRA erhielt mit einer *ab initio*-Methode ein Histogramm der Aktivierungsenergien der einzelnen Reaktionsschritte im Verlauf der Dimerisierung von zwei Kieselsäuremolekülen [110]. In einer anderen Studie konnte in einer Wasserbox eine Moleküldynamik der Kondensationsreaktion durchgeführt werden [111]. Dies ermöglichte eine statistische Erhebung über das Wachstum von Silica-Clustern über einen Simulationszeitraum von einigen tausend Picosekunden.

LOBEL et al. simulierten unter Verwendung des AM1-Molekülorbital-Modelles die Kondensationsreaktion von vier Monokieselsäuremolekülen in Gegenwart eines Serin/Threonin-Peptids in der β -Faltblatt-Struktur [112]. Aufgrund von Wechselwirkungen zwischen den Monokieselsäuremolekülen mit den Hydroxylgruppen des Peptids bildete sich ein cyclisches Kieselsäure-Tetramer.

Dieses Ergebnis wurde mit der Anordnung der Aminosäuren entlang der Peptidstruktur begründet. Der Abstand zwischen zwei benachbarten Serin-Seitenketten des Peptids befand sich in guter Übereinstimmung mit dem Abstand zweier benachbarter Silanolgruppen im cyclischen Tetramer.

Die meisten in der Literatur zu findenden Simulationen und experimentellen Untersuchungen zur Kieselsäurekondensation dienen jedoch nicht der Erforschung der Biomineralisation. Stattdessen sollen häufig die Vorgänge in den ersten Stadien der Bildung von zeolithischen Strukturen entschlüsselt werden. Dazu gibt es ab initio-Studien, die sich mit der Wechselwirkung zwischen oligomeren Kieselsäurespezies und Gastmolekülen wie zum Beispiel Ammoniak befassen [113]. Eine Vielzahl von Untersuchungen wurde mit der ^{29}Si -NMR-Spektroskopie durchgeführt, um die Existenz von Basis-Baueinheiten der Zeolithe, sogenannten „secondary building units“, zu beweisen beziehungsweise zu widerlegen [114, 115].

7.2 Konformationen der Polymere

Aus der Untersuchung der Konformationen der Polymere sollen unter anderem Informationen darüber erhalten werden, warum sich die Präzipitate der linearen Polyamine und die Präzipitate der Polymere in ihrer Morphologie unterscheiden. Aufgrund des hohen Rechenaufwandes wurde auf die Einbeziehung von Wassermolekülen in die Simulationen verzichtet. Es handelt sich also ausschließlich um Simulationen in der Gasphase und nicht um wässrige Systeme. Abbildung 7.6 zeigt die aus den Moleküldynamiken erhaltenen Konformationen der unprotonierten Polymere. Alle Moleküle liegen mehr oder weniger als Knäuel vor. Das heißt, dass in Abwesenheit von protonierten Gruppen die einzelnen Moleküle durch VAN DER WAALS-Kräfte zusammengehalten werden. Auch lineare Polyamine weisen im unprotonierten Zustand solche Konformationen auf [116]. Somit gilt zumindest für die jeweils unprotonierten Moleküle, dass sich lineare Polyamine und die hier betrachteten Polymere, was ihre Konformation betrifft, ähnlich verhalten.

Im Fall der protonierten Polymere ergibt sich ein gänzlich anderes Bild. Die Ergebnisse der entsprechenden Computermodellierungen sind in Abbildung 7.7 dargestellt. PDMAEMA, als das Polymer mit den meisten protonierbaren Gruppen, weist eine sehr regelmäßig ausgebildete Spiralstruktur auf. Auch die Copolymere mit protonierbaren Gruppen PHEAA/PDMAEMA, PDMAEMA/PDMAA und das Terpolymer PHEAA/PDMAEMA/PDMAA bilden eine spiralähnliche Konformation aus. Allerdings ist in diesen Fällen die Struktur nicht so regelmäßig aufgebaut.

Die Spiralform ergibt sich zwangsläufig aus der Struktur der Polymere. Die protonierten Aminogruppen sind alle gleichsinnig positiv geladen und stoßen sich gegenseitig ab. Ein maximaler Abstand zwischen den einzelnen Ladungen ist daher energetisch von Vorteil. Da sich die protonierten Gruppen in den Seitenketten der Polymere befinden, führt eine Vergrößerung des Abstandes der Aminogruppen zu einer Krümmung des Polymerrückgrates. Diese Krümmung setzt sich kontinuierlich über die gesamte Kette fort, so dass die Form einer Spirale erhalten wird.

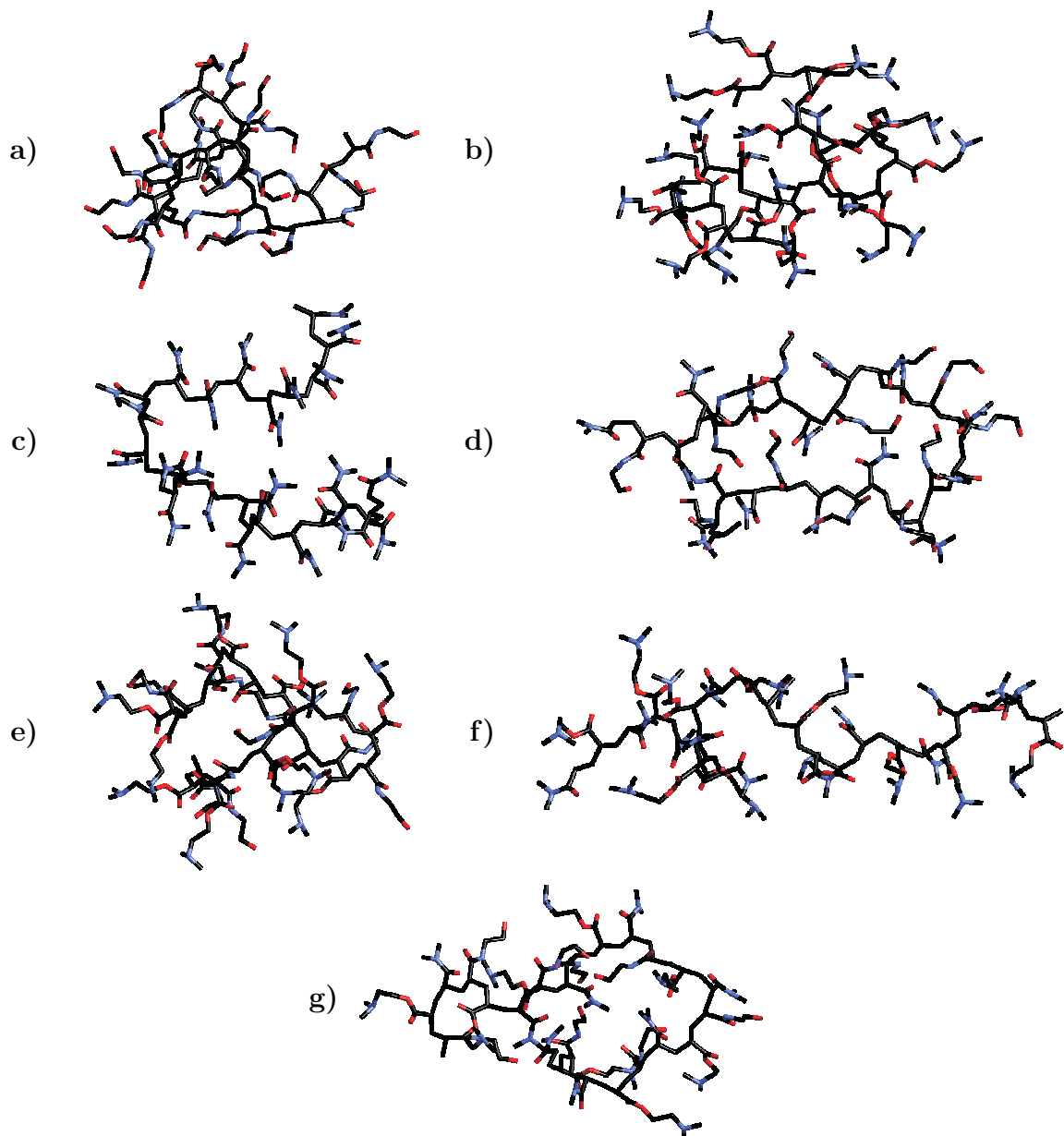


Abbildung 7.6: Berechnete Konformationen der Polymere im unprotonierten Zustand. a) PHEAA; b) PDMAEMA; c) PDMAA; d) PHEAA/PDMAA; e) PHEAA/PDMAEMA; f) PDMAEMA/PDMAA; g) PHEAA/PDMAEMA/PDMAA.

Bei den Copolymeren ist der Anteil der protonierten Gruppen geringer und die Ladung des Moleküls somit niedriger. Im Gegensatz zum Homopolymer PDMAEMA ist die Zahl der protonierbaren Gruppen bei den Copolymeren halbiert. Beim Terpolymer beträgt ihr Anteil nur ein Drittel. Somit verringert sich auch die Triebkraft für die Ausbildung der Spiralstruktur. Daher sind die Konformationen der Copolymere nicht so regelmäßig aufgebaut wie im Fall des reinen PDMAEMA.

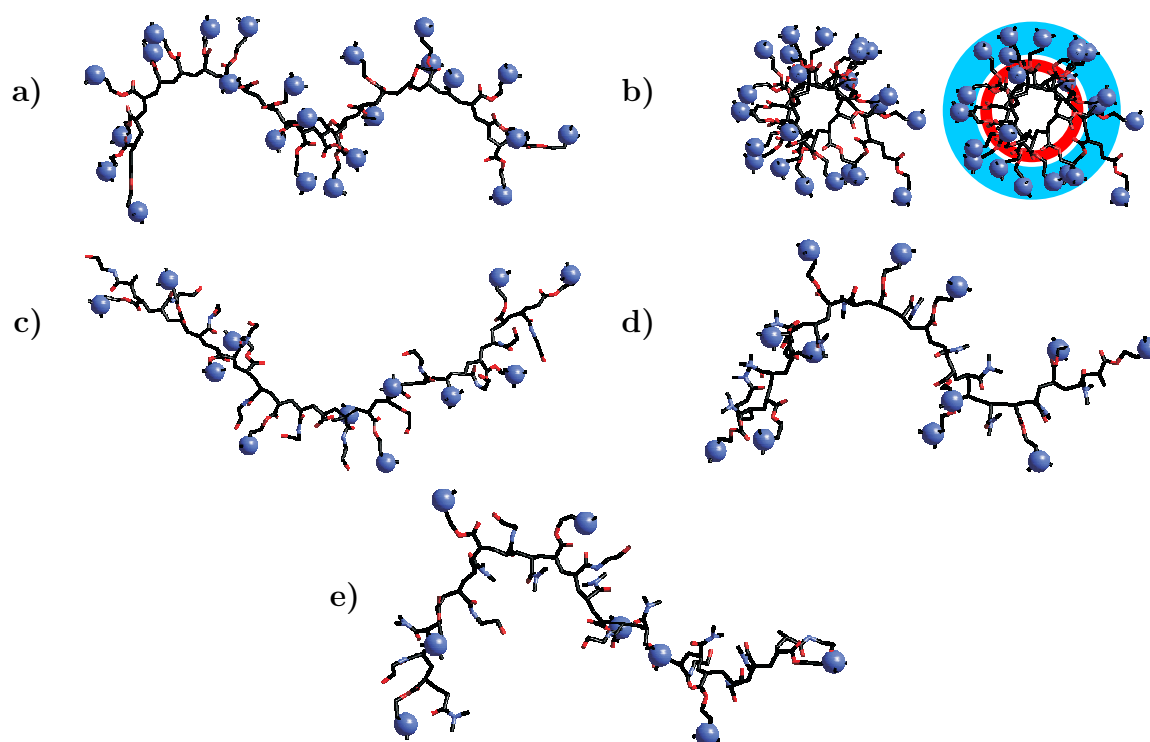


Abbildung 7.7: Berechnete Konformationen der Polymere im protonierten Zustand. a) PDMAEMA in der Seitenansicht; b) PDMAEMA in der Aufsicht; c) PHEAA/PDMAEMA; d) PDMAEMA/PDMAA; e) PHEAA/PDMAEMA/PDMAA. Protonierte Stickstoffatome sind als Kugeln hervorgehoben. Alle protonierten Polymere weisen eine spiralförmige Konformation auf. Eine Spirale gleicht in der Seitenansicht dem Verlauf einer Sinusfunktion. Dies wird in den Bildern a, c, d, und e beobachtet. Durch die Aufsicht in Bild b wird verdeutlicht, dass die protonierten Seitenketten nach außen zeigen. Die Mehrzahl der Stickstoffatome befindet sich im äußeren, blauen Kreis, die Mehrzahl der Sauerstoffatome der Seitenkette im inneren, roten Kreis. Die Spiralstruktur des PDMAEMA ist also sehr regelmäßig.

Durch diesen Befund ergibt sich ein klarer Unterschied der gefundenen Konformationen zu den Konformationen protonierter, linearer Polyamine [116]. Bei linearen Polyaminen sitzen die protonierbaren Gruppen direkt auf der Polyaminkette. Durch die Protonierung sind auch hier die Amingruppen positiv geladen und stoßen sich gegenseitig ab. Aufgrund ihrer Position auf der Kette wird jedoch im Fall linearer Polyamine der maximale Abstand zwischen den protonierten Gruppen erreicht, wenn gestreckte Konformationen entstehen, in denen die Moleküle idealerweise eine gerade Linie bilden.

Die hier diskutierten Ergebnisse sind auch durch Arbeiten anderer Gruppen belegbar. Die Tatsache, dass für ungeladene Polymere oder für Polymere mit geringer Ladung eine knäueförmige Konformation gefunden wird, ist nicht überraschend und wurde schon oft in der Literatur beschrieben [117,118]. Dieselben Arbeiten berichten auch von gestreckten Konformationen ladungstragender Ketten.

Es ist anzumerken, dass das hier verwendete Modell unvollständig ist. Es fehlen Gegenionen zu den protonierten Amingruppen, welche die Ladung kompensieren. Durch Hinzufügen von Gegenionen bilden sich Ionenpaare mit den protonierten Gruppen, und die Ladung wird abgeschirmt. Auf diese Weise kann ein polyelektrolytisches Polymer wie zum Beispiel PDMAEMA aus einer gestreckten, spiralförmigen Konformation zum Kollabieren gebracht werden. Das Ergebnis ist ein Polymerknäuel, wie es auch im Fall eines ungeladenen Moleküles beobachtet wird [119,120]. Des Weiteren fehlt es dem verwendeten Modell an einer Möglichkeit zur Simulation einer wässrigen Lösung. Es gibt zwei Ansätze für solche Simulationen: das Einfügen einer großen Zahl von Wassermolekülen und die Simulation eines dielektrischen Kontinuums. Die erste Variante scheidet aufgrund des nicht zu bewältigenden Rechenaufwandes aus. Die Alternative wird von dem hier verwendeten Modellierungsprogramm nicht unterstützt.

In Bezug auf die Realität ist daher fraglich, ob die gefundenen Konformationen den tatsächlichen Konformationen wirklich entsprechen. Die hier modellierten Polymere besitzen lediglich einen Polymerisationsgrad von 24 und sind damit um ein Vielfaches kleiner als die realen Polymere. Es muss angezweifelt werden, dass sich eine spiralförmige Konformation durch ein gesamtes Molekül zieht. Ein lokales Auftreten dieses Strukturbildes ist aber nicht ausgeschlossen, zumal eine Konformation, bei der die ladungstragenden Gruppen nach außen weisen und so solvatisiert werden können, auch in einer wässrigen Lösung bevorzugt sein sollte. Dennoch wird die übergeordnete Struktur des Polymers vermutlich anders aussehen, da es für Polymere entropisch äußerst ungünstig ist, sich zu entfalten. Das Vorliegen einer knäuelähnlichen Konformation gilt hingegen als sehr wahrscheinlich.

Die Bewältigung komplizierter Reaktionssysteme durch Computer-Modellierung ist nur durch große Rechnerkapazitäten oder gezielte Vereinfachung der betrachteten Systeme zu erreichen. Ein Vorstoß in diese Richtung wurde von LENOCI unternommen [121]. Unter Verwendung eines einfachen Kugel-Feder-Modells wurde ein Silaffin-Molekül, welches eigentlich über eintausend Atome enthält, durch lediglich neun miteinander verbundene „Kugeln“ modelliert. Dadurch konnte ein System aus mehreren hundert Molekülen simuliert werden, die dann durch gegenseitige Wechselwirkungen Aggregate bildeten.

Kapitel 8

Enzyme aus Schwämmen

8.1 Hintergründe zu den Schwammenzymen

Meeresschwämme (*Porifera*) bilden zum Schutz vor Feinden viele kleine Nadeln aus. Diese Nadeln bestehen zum größten Teil aus anorganischem Material, nämlich Silica. Im Inneren der Nadel befindet sich ein axiales Filament. Die organische Komponente in diesem Filament enthält diverse Proteine, darunter auch Collagen. Die Bildung der Nadeln wird unter anderem von einem speziellen Enzym, dem Silicatein, kontrolliert. Sowohl Collagen als auch Silicatein konnten von SCHRÖDER und MÜLLER aus den Nadeln der Spezies *S. domuncula* extrahiert werden [22]. Dabei wurde entdeckt, dass die Anwesenheit diverser extrazellulärer Faktoren die Produktion von Collagen und Silicatein anregen kann [122, 123]. Bei einem dieser Faktoren handelt es sich um das Protein Myotrophin. Aber auch die Anwesenheit von Silicat- und Eisen(III)-Ionen führt zu einer Aktivierung der Gene zur Collagen- und Silicateinproduktion. Des Weiteren besitzen diese Faktoren einen großen Einfluss auf das Wachstum der Schwämme.

Aus der Literatur sind bisher nur Untersuchungen zum Einfluss des Silicateins auf die Bildung eines Silicapräzipitates bekannt [123–125]. CHA et al. haben dabei herausgefunden, dass sich die Menge an präzipitiertem Silica bei Einsatz von nativem Silicatein um ein Vielfaches gegenüber der Reaktion ohne Additiv erhöht. Die Zugabe von anderen Proteinen wie Albumin, Papain oder Trypsin, sowie von denaturiertem Silicatein konnte lediglich eine leichte Erhöhung der Silicamenge herbeiführen. Da in jener Studie mit TEOS als Substrat und unter pH-neutralen Bedingungen gearbeitet wurde, muss die Zugabe des Silicateins die Hydrolyse des Substrates beschleunigen. Es wurde ein entsprechender Mechanismus vorgeschlagen, der in Abbildung 8.1 wiedergegeben ist. Nach diesem Mechanismus besitzt das aktive Zentrum des Silicateins eine Serin- und eine Histidin-Gruppe in unmittelbarer Nähe zueinander, so dass die OH-Gruppe des Serins durch die Histidin-Gruppe aktiviert wird. Ein nucleophiler Angriff der aktivierten OH-Gruppe auf ein TEOS-Molekül leitet die Hydrolyse ein [125].

Die Gruppe von MÜLLER und SCHRÖDER fand ebenfalls eine Erhöhung der Präzipitatmen-

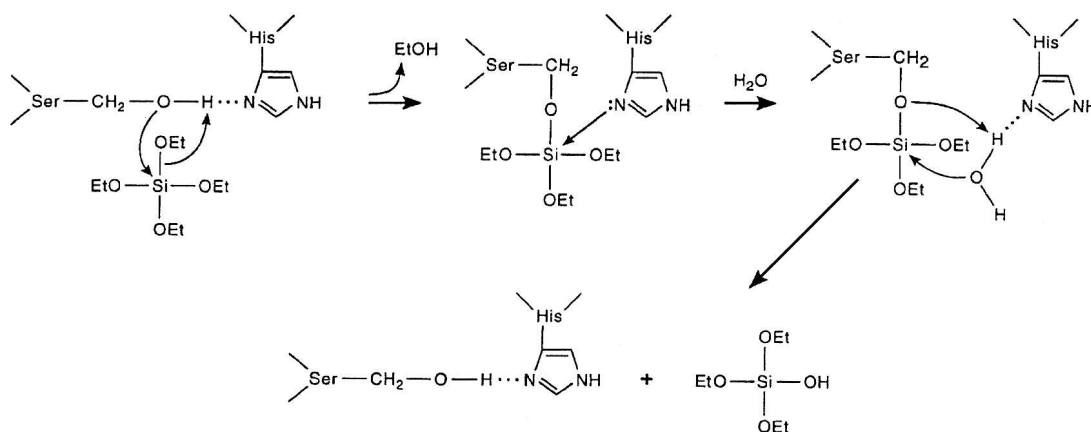


Abbildung 8.1: Vorschlag für den Mechanismus der Silicatein-Aktivität (entnommen aus [125]). Die räumliche Nähe zwischen der Serin- und der Histidin-Einheit ermöglicht die Aktivierung der OH-Gruppe des Serins durch eine Wasserstoffbrückenbindung zum Stickstoffatom des Histidins. Dadurch kann das Sauerstoffatom der OH-Gruppe einen nucleophilen Angriff auf das Siliciumatom des TEOS ausführen und eine Ethoxygruppe abtrennen. In einem zweiten Schritt wird ein Wassermolekül in gleicher Weise durch die Histidin-Gruppe aktiviert, was zu einem erneuten Angriff auf das Siliciumatom führt. In der Folge erhält das TEOS-Molekül eine OH-Gruppe und das aktive Zentrum des Silicateins wird regeneriert. Die OH-Gruppe des hydrolysierten TEOS-Moleküls steht jetzt für eine Kondensationsreaktion zur Verfügung.

ge bei Einsatz von Silicatein [123]. Zudem konnte nachgewiesen werden, dass sich die Aktivität in Anwesenheit von Eisen(III)-Ionen um wenigstens das Dreifache erhöht. Dies könnte erklären, warum Schwämme auf die Anwesenheit von Eisen(III)-Ionen reagieren. Des Weiteren besitzt Silicatein proteolytische Aktivität und weist eine strukturelle Ähnlichkeit zur Protease *Cathepsin L* auf.

ROTH et al. haben herausgefunden, dass kleine Moleküle, die eine Alkohol- oder eine Thiolfunktion, sowie einen Wasserstoffbrücken-Akzeptor aufweisen, die Hydrolyse von TEOS in ähnlicher Weise katalysieren können [126]. Die räumliche Nähe der beiden Funktionen wird durch eine kurze Kohlenwasserstoffkette, die diese Funktionen miteinander verbindet, hergestellt. Als Wasserstoffbrücken-Akzeptor dient eine Aminfunktion. Tatsächlich konnte für die beiden Substanzen Cysteamin und Ethanolamin eine große Aktivität bei der Hydrolyse von TEOS nachgewiesen werden. Somit können einfache Moleküle die Aktivität des sonst nur schwer erhältlichen Silicateins durch Imitation der chemischen Umgebung am aktiven Zentrum des Silicateins erreichen.

Neben dem Silicatein konnte ein weiteres für den Silica-Stoffwechsel in *S. domuncula* relevantes Enzym nachgewiesen werden: die Silicase [127]. Es wird vermutet, dass Silicase die Hydrolyse von Silica katalysieren kann. Damit könnte dieses Enzym entscheidend am Umbauprozess der Schwammnadeln oder auch an der Gewinnung von Kieselsäure aus Silica-Sedimenten am Meeresgrund beteiligt sein.

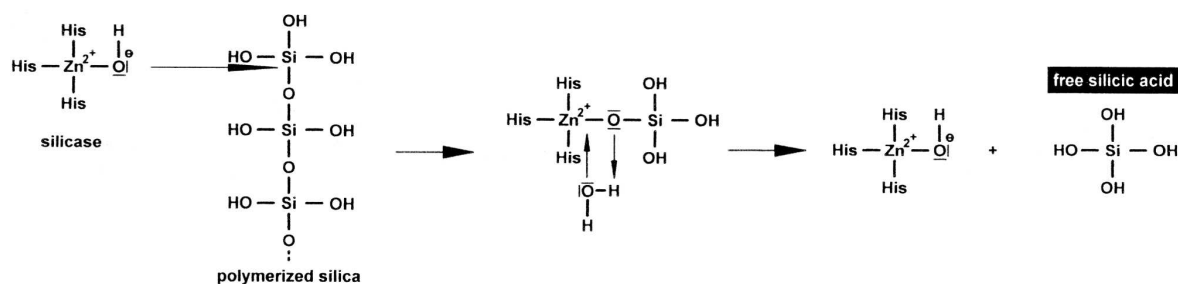


Abbildung 8.2: Vorschlag für den Mechanismus der Silicase-Aktivität (entnommen aus [127]). Das aktive Zentrum des Enzyms bindet mit drei Histidin-Resten an ein Zinkion aus der Lösung. Das Zinkion, eine LEWIS-Säure, reagiert mit einem Wassermolekül, welches eine LEWIS-Base darstellt. Durch Spaltung des Wassermoleküls entsteht ein an das Zinkion gebundenes Hydroxydion. Ein nucleophiler Angriff des Hydroxidions auf ein Siliciumatom an der Substratoberfläche löst die Hydrolyse einer Siloxanbindung aus. Der Zink-Kieselsäure-Komplex wird danach in Anwesenheit von Wasser gespalten und das aktive Zentrum mit dem an das Zinkion gebundene Hydroxidion unter Freisetzung eines Kieselsäuremoleküls regeneriert.

Untersuchungen zur Aktivität von rekombinanter Silicase wurden bereits von SCHRÖDER, MÜLLER und Mitarbeitern durchgeführt [127]. Allerdings wurde nicht die Kinetik des Auflösungsverhaltens untersucht. Stattdessen wurde die Menge an aufgelöstem Silica nach einer Stunde Reaktionszeit bei unterschiedlichen Silicasekonzentrationen bestimmt. Als Silica-Substrat wurden die Nadeln des Schwammes *S. domuncula* eingesetzt, die zuerst getrocknet und dann vermörsert wurden. Bei einer höheren Menge an eingesetzter Silicase konnte auch eine erhöhte Menge an freigesetzter Kieselsäure festgestellt werden. Zu dieser Studie wurde auch ein Mechanismus vorgeschlagen, der die Auflösung eines Silica-Substrates durch Silicase beschreibt. Dieser Mechanismus wird in Abbildung 8.2 erläutert.

8.2 Aktivität von Silicatein

In diesem Abschnitt wird die Aktivität von rekombinantem Silicatein untersucht, welches von der Arbeitsgruppe von MÜLLER und SCHRÖDER zur Verfügung gestellt wurde. Dazu wird der Einfluss des Silicateins auf die Kinetik der Kieselsäure-Kondensationsreaktion mit der Molybdat-Methode beobachtet. Der Verlauf der Kieselsäurekonzentration sowohl ohne den Einsatz eines Proteins als auch unter dem Einfluss des Silicateins und eines weiteren Proteins, dem Bovinen Serum Albumin, ist in Abbildung 8.3 zu sehen. Die Reaktion mit Silicatein wird in Abwesenheit und in Anwesenheit von Eisen(III)-Ionen untersucht. Als Substrat für die Proteine dient unter anderem TMOS. Da die Reaktion bei einem pH-Wert von 7 stattfindet, schreitet die Hydrolyse des TMOS nur sehr langsam voran. Die entstandene Kieselsäure kondensiert bei diesen Reaktionsbedingungen allerdings sehr schnell. Im Gegensatz dazu wird restliches TMOS in der

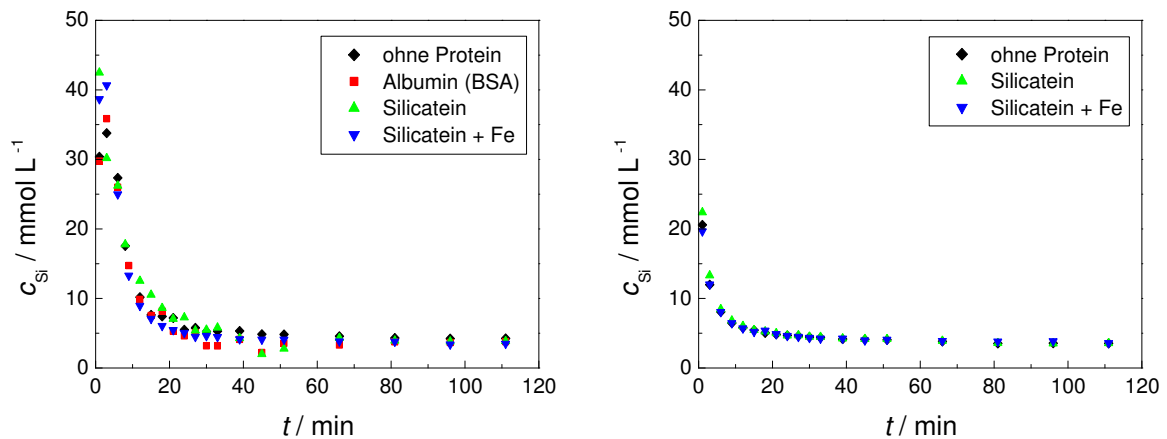


Abbildung 8.3: Kinetische Untersuchungen zur Silicatein-Aktivität. Links: Reaktionen mit TMOS als Substrat; rechts: Reaktionen mit vorhydrolysierten Kieselsäure. Für alle untersuchten Reaktionssysteme gilt, dass sowohl bei Einsatz von Albumin, als auch von Silicatein kein signifikanter Unterschied zur Reaktion ohne Zugabe eines Proteins festzustellen ist. Auch die Zugabe von Eisen(III)-Ionen ändert an diesem Befund nichts.

sauren Molybdatlösung der Analyseverfahren sofort hydrolysiert und als Kieselsäure nachgewiesen. Daraus folgt, dass mit der hier angewendeten Molybdat-Methode nicht hydrolysiertes TMOS und Kieselsäure nebeneinander nachgewiesen und die Prozesse der Hydrolyse und der Kondensation einander überlagert beobachtet werden. Parallel zu den Reaktionen mit TMOS werden auch Untersuchungen mit vorhydrolysierten Kieselsäure durchgeführt, in denen dann ausschließlich die Kondensationsreaktion beobachtet wird.

Während der Reaktionen mit TMOS als Substrat lässt sich kein Einfluss der beiden eingesetzten Proteine auf den Verlauf der gemessenen Kieselsäurekonzentration nachweisen. Sowohl Albumin als auch Silicatein verändern den Verlauf der kinetischen Kurven nicht signifikant. Die Streuung der Messwerte ist aber relativ hoch. Dies ist auf die inhomogene Verteilung von TMOS in wässrigen Lösungen zurückzuführen. Bei den Reaktionen mit vorhydrolysierten Kieselsäure ist hingegen die Streuung der Messwerte gering. Dabei ist allerdings kein Einfluss der Enzym-Zusätze auf die kinetischen Kurven und damit auch keine spezifische Aktivität des Silicateins zu beobachten. Dies gilt sowohl ohne als auch mit dem Einsatz von Eisenionen. Es kann lediglich festgehalten werden, dass die Konzentration der Kieselsäure deutlich schneller absinkt, wenn bereits vorhydrolysierte Kieselsäure eingesetzt wird. In diesem Fall kann die Kondensationsreaktion sofort beginnen. Bei Einsatz von TMOS verlangsamt die vorgelagerte Hydrolyse die Reaktion.

Die große Streuung der Messwerte bei der Beobachtung der Reaktionen mit TMOS ist auf die Inhomogenität des Reaktionssystems zurückzuführen. Da es sich bei TMOS um eine nicht wasserlösliche Verbindung handelt, bildet sich in Wasser eine Emulsion aus. Wegen dieser Inhomogenität kann keine repräsentative Probennahme erfolgen. Dies begründet den relativ großen

Messfehler der Molybdat-Methode bei der Anwendung auf dieses Reaktionssystem. Wird TEOS als Substrat verwendet, tritt dieses Problem noch deutlicher hervor und eine zuverlässige Bestimmung der Kieselsäurekonzentration ist gar nicht mehr möglich. Zur Unterstützung der Verteilung des TMOS in der Reaktionslösung wird das Reaktionsgefäß geschüttelt. Die hier dargestellten Ergebnisse stammen aus Reaktionen, die mit 300 U/min aufgeschüttelt wurden. Explorativ durchgeführte Experimente zeigten, dass die Umdrehungsgeschwindigkeit einen Einfluss auf die beobachtete Konzentrationskurve hat. Die Kieselsäurekonzentration sinkt schneller bei höherer Umdrehungsgeschwindigkeit. Da bei den vorherrschenden Reaktionsbedingungen neben der Kondensationsreaktion auch die Hydrolyse des TMOS beobachtet wird, leuchtet dieses Ergebnis ein. Eine höhere Schüttelgeschwindigkeit führt zu einer Zerteilung der TMOS-Mikrotröpfchen. Kleinere Tröpfchen besitzen eine größere Oberfläche und können daher schneller hydrolysiert werden.

Alle Reaktionslösungen, die Eisenionen enthalten, sind leicht gelb-orange gefärbt. Nach kurzer Zeit bildet sich am Gefäßboden ein voluminöser orange-brauner Niederschlag, und die Lösung darüber entfärbt sich. Eine Zugabe von Eisen(III)-chlorid-Hexahydrat zu der Pufferlösung allein führt jedoch ebenfalls bald zu einem ähnlichen Niederschlag. Daher handelt es sich vermutlich lediglich um gefälltes Eisen(III)-hydroxid, welches sich oberhalb eines pH-Wertes von 5 bilden kann. Ein Präzipitat wird sonst in keinem Reaktionssystem beobachtet.

Eine Aktivität des Silicateins, wie sie von MÜLLER und SCHRÖDER beobachtet wurde, konnte in dieser Studie nicht gefunden werden. Die Molybdat-Methode ist wahrscheinlich ungeeignet für die Beobachtung der Enzymaktivität. Es konnte aber auch bei keiner Reaktion mit Silicatein ein Präzipitat beobachtet werden. Auch wenn keine Zentrifugation vorgenommen wurde, sollte bei einer katalytischen Aktivität des Silicateins die eingesetzte Menge an Kieselsäure ausreichen, um eine sichtbare Menge an Silica zu präzipitieren. Es ist jedoch bekannt, dass das hier eingesetzte Silicatein aufgrund geringer Löslichkeit eine relativ geringe Aktivität aufweist. Mittlerweile ist eine besser lösliche Form erhältlich.

8.3 Aktivität von Silicase

Der Einfluss rekombinanter Silicase auf das Auflösungsverhalten von diversen Silica-Substraten wird in diesem Abschnitt behandelt. Auch dieses Enzym wurde von der Arbeitsgruppe um SCHRÖDER und MÜLLER hergestellt. Als Substrate dienen Kieselgel, Kieselgur (Diatomeenerde), calcinierter Silica-Sodalith, das Tonmineral Kaolin und Quarz. Alle Substrate liegen als mehr oder weniger feines Pulver vor. In Abbildung 8.4 sind das Kieselgel und die Diatomeenerde in raster-elektronenmikroskopischen Aufnahmen gezeigt. Während das Kieselgel in Partikeln von 100 µm Durchmesser vorliegt, weisen die Diatomeenschalen in etwa einen Durchmesser von 5 bis 10 µm auf. Die Partikelgrößen von Sodalith und Kaolin wurden nicht bestimmt. Die Quarzpartikel befinden sich in einem Größenbereich von 50 bis 220 µm. Die Kieselsäurekonzentration wird mit Hilfe der Molybdat-Methode bestimmt.

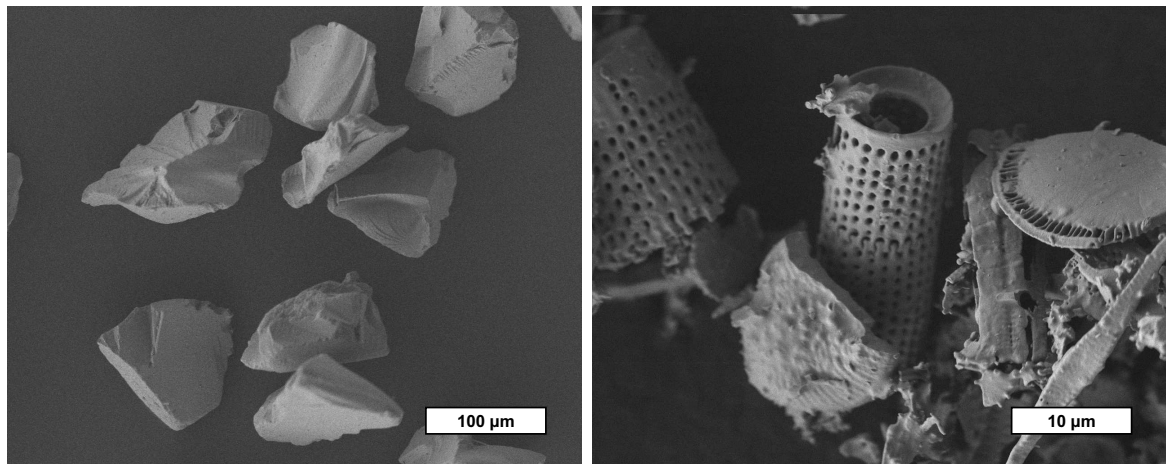


Abbildung 8.4: REM-Aufnahmen von Kieselgel und Kieselgur. Links: Kieselgel besteht aus Partikeln mit einem Durchmesser von etwa 100 µm. Rechts: Kieselgur enthält die Überreste von unzähligen Diatomeenschalen in einem Größenbereich von 5 bis 10 µm.

Die unterschiedlichen Silica-Substrate weisen ein unterschiedliches Dispergierungsverhalten in wässriger Lösung auf. Die größeren Proben wie Kieselgel und Quarz sinken auch nach starkem Schütteln schnell wieder auf den Gefäßboden. Kieselgur, Silica-Sodalith und Kaolin liegen hingegen als staubfeine Pulver vor. Nach dem Aufschütteln bilden sie dauerhaft eine milchige Dispersion. Aufgrund dieser verschiedenen Eigenschaften wird bei der Entnahme einer Probe im Falle von Kieselgel und Quarz nur die reine Lösung entnommen. Bei den anderen drei Proben befindet sich stets auch etwas Feststoff im Probenvolumen. Dieser Feststoff gelangt in die saure Molybdatlösung für die Molybdat-Methode, wo er eventuell zu einem erhöhten Messwert von Kieselsäure führen kann, wenn er unter den Bedingungen der Molybdat-Methode angelöst wird. Abbildung 8.5 zeigt mögliche Verläufe der kinetischen Messungen bei den verschiedenen Substratsorten. Alle Substrate werden sich im Reaktionsmedium auflösen, bis die Löslichkeit des entsprechenden Substrates erreicht wird. Diese Auflösung kann für die verschiedenen Substrate in Abhängigkeit von der Kristallinität, der Oberflächenaktivität und der Partikelgröße unterschiedlich schnell erfolgen. Bei einem Substrat, welches schnell sedimentiert und sich im Reaktionsmedium schnell auflöst, liegt die gemessene Kieselsäurekonzentration zu Beginn der Reaktion nahe Null und steigt danach an. Dieser Anstieg erfolgt zunächst schnell, wird mit zunehmender Reaktionszeit aber langsamer, bis eine Sättigungskonzentration erreicht wird. Im Gegensatz dazu wird bei einem Substrat, welches sich nicht absetzt und sich in der Reaktionslösung nur langsam auflöst, gegebenenfalls gleich zu Beginn der Reaktion eine erhöhte Kieselsäurekonzentration beobachtet. Die gemessene Konzentration rührt in diesem Fall von aufgenommenem Feststoff her, der in der sauren Molybdatlösung hydrolysiert wird. Die Höhe der gemessenen Startkonzentration hängt dabei von der Löslichkeit des Substrates in der sauren Molybdatlösung ab. Da sich das Substrat

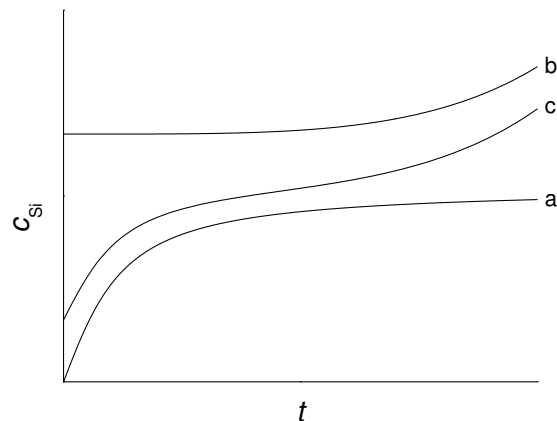


Abbildung 8.5: Beispiele für beobachtbare Auflösungsverläufe verschiedener Silica-Substrate. a: im Reaktionsmedium lösliches, schnell sedimentierendes Substrat. b: im Reaktionsmedium unlösliches, langsam sedimentierendes Substrat, das durch saure Molybdatlösung angelöst wird. c: sowohl im Reaktionsmedium als auch in saurer Molybdatlösung lösliches, langsam sedimentierendes Substrat. Erläuterungen siehe Text.

in der eigentlichen Reaktionslösung bei einem pH-Wert von 7 aber nur langsam löst, ändert sich die Kieselsäurekonzentration zunächst kaum. Erst zu späteren Zeitpunkten steigt sie an, da die Probenahme gegen Ende nahe am Boden des Reaktionsgefäßes erfolgt. Infolge dessen gelangt dann eine größere Menge des Feststoffes in die Probe. Bei einem Substrat, welches sich sowohl in der Reaktionslösung als auch in der Molybdatlösung schnell auflöst, aber nur langsam sedimentiert, sollte eine Kinetik beobachtet werden, die die Charakteristika beider eben beschriebener Kurvenverläufe aufweist.

Abbildung 8.6 zeigt das Ansteigen der Kieselsäurekonzentration in einer mit 3-Morpholinopropan-sulfonsäure (MOPS) auf pH 7 gepufferten, wässrigen Lösung in Abhängigkeit von der Zeit. Es lassen sich deutliche Unterschiede im Auflösungsverhalten der verschiedenen Substrate feststellen. Das Kieselgel löst sich am schnellsten auf, denn es zeigt den größten Anstieg der Konzentration über den Beobachtungszeitraum. Allerdings geht die Geschwindigkeit der Konzentrationszunahme mit der Zeit zurück und die Konzentration nähert sich einem Maximum. Kieselgel zeigt damit das Verhalten eines Substrates, dass sich auflöst und schnell sedimentiert. Im Fall des Kieselgurs ändert sich die Konzentration nicht mit der Zeit. Die gemessene Konzentration liegt jedoch über Null, da stets ein Teil des festen Substrates in die Probe gelangt und dann im Verlauf der Molybdat-Methode aufgelöst wird. In der eigentlichen Reaktionslösung ist Kieselgur nahezu unlöslich. Silica-Sodalith zeigt einen Anstieg der Konzentration zu Beginn und am Ende der Reaktion. Es handelt sich also um ein Substrat, das sich sowohl im Reaktionsmedium als auch in saurer Molybdatlösung auflöst und nur langsam sedimentiert. Die Löslichkeit im Reaktionsmedium ist aber deutlich geringer als die des Kieselgels. Bei der Untersuchung von Kaolin

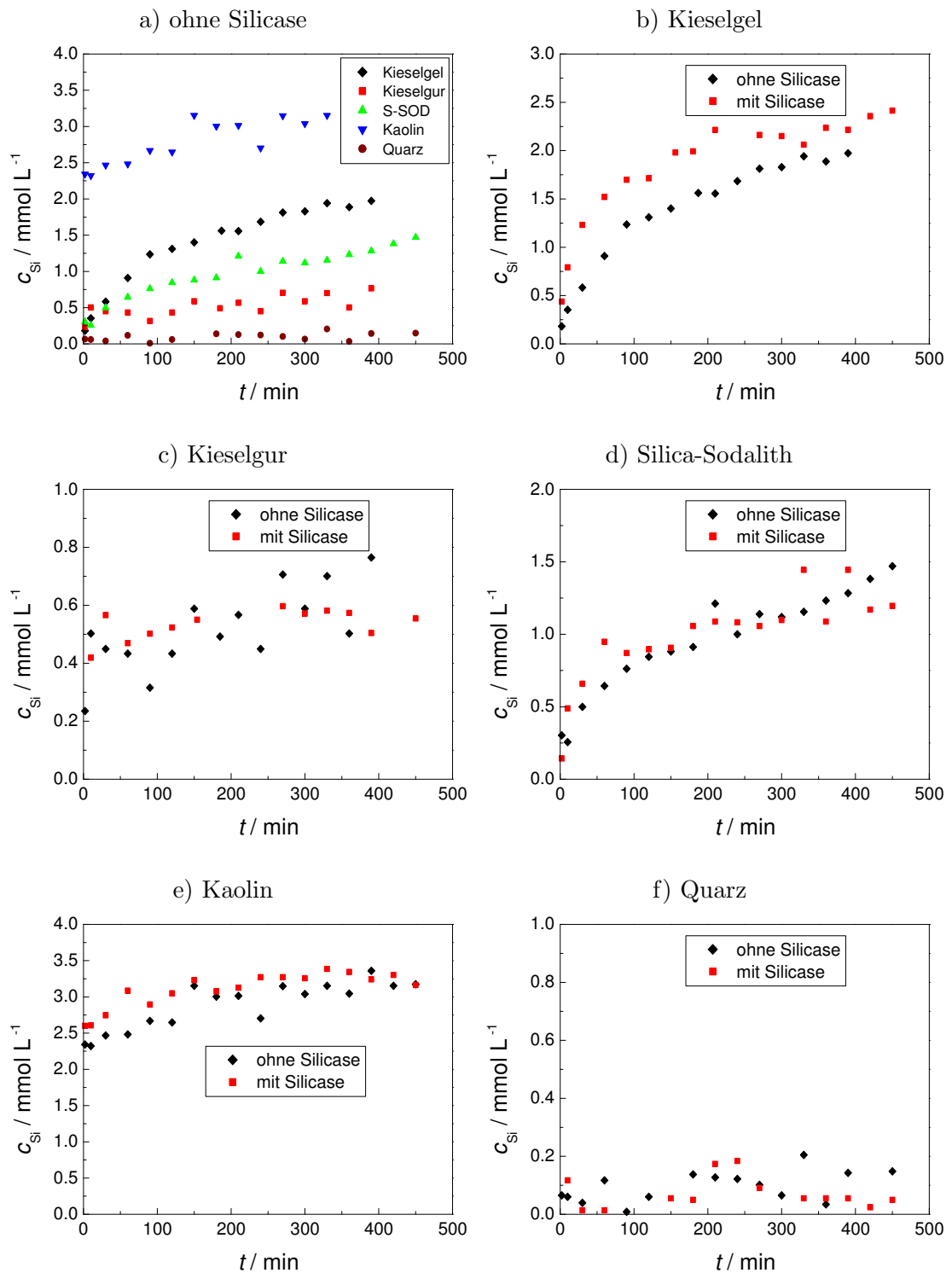


Abbildung 8.6: Kinetische Untersuchungen zur Auflösung verschiedener Silica-Substrate. a: Vergleich des Auflösungsverhaltens der verschiedenen Substrate ohne Enzym. b bis f: Gegenüberstellung des Effektes der Silicase für die einzelnen Substrate.

wird von Beginn der Reaktion an die höchste Kieselsäurekonzentration nachgewiesen. Allerdings ist der Anstieg der Konzentration über den Beobachtungszeitraum eher gering. Kaolin bildet eine über einige Zeit stabile Dispersion, ist aber in der Reaktionslösung nicht wirklich löslich. Dafür scheint es unter den Bedingungen der Molybdat-Methode stärker angelöst zu werden als Kieselgur. Mit der Molybdat-Methode kann hierbei jedoch nicht unterschieden werden, ob sich der Feststoff in der sauren Molybdatlösung tatsächlich besser löst oder ob sich Kaolin einfach besser dispergieren lässt als Kieselgur und die entnommene Probe daher mehr Feststoff enthält. Quarz zeigt zu allen Zeitpunkten der Reaktion eine Konzentration nahe Null. Die Quarzpartikel sinken nach dem Aufschütteln schnell zu Boden und die Löslichkeit ist zu vernachlässigen.

Abbildung 8.6 zeigt neben dem Vergleich der verschiedenen Substrate auch Gegenüberstellungen des Auflösungsverhaltens aller Substrate in Ab- und Anwesenheit des Enzyms Silicase. Im Fall des Kieselgels ist der Einfluss der Silicase am größten. Die gemessenen Konzentrationen an Kieselsäure sind bei Einsatz des Enzyms über den gesamten Reaktionszeitraum höher als ohne das Enzym. Gerade zu Beginn der Reaktion ist ein deutlich stärkerer Anstieg der Konzentration zu beobachten. Gegen Ende der Reaktion nähern sich die Konzentrationen wieder einander an. Bei den Reaktionen mit Kieselgur und Quarz ist keine Veränderung bei Einsatz der Silicase nachzuweisen. Die Reaktionen mit Silica-Sodalith und Kaolin weisen zu Beginn etwas höhere Kieselsäurekonzentrationen auf, wenn das Enzym eingesetzt wird. Allerdings ist der beobachtete Effekt relativ schwach und liegt nur knapp außerhalb der Messungenauigkeit.

Aus den Messergebnissen wird ersichtlich, dass die verschiedenen Silica-Substrate stark unterschiedliches Auflösungsverhalten zeigen. Die geringste Löslichkeit wird bei den unporösen, kristallinen Substraten gefunden. Dies gilt besonders für den kristallinen Quarz, der nach ILER lediglich eine Löslichkeit von 6 ppm aufweist [46]. Aber auch bei Kieselgur, der gebrannten Diatomeenerde, handelt es sich um ein unporöses Substrat. Durch den Brennvorgang wurden alle Poren verschlossen. Daher bestehen die Diatomeenschalen nun aus kompaktem, amorphem Siliciumdioxid mit nur einer geringen Zahl an Silanolgruppen an der Oberfläche. Kaolin besteht fast ausschließlich aus Kaolinit, einem Schichtsilicat. Die Schichten bestehen aus Silicat-Tetraedern und Aluminat-Oktaedern. Die TO-Schichtpakete sind lediglich durch VAN DER WAALS-Kräfte miteinander verbunden, und Kaolin ist daher leicht spaltbar. Kaolin als **Alumosilicat** wird als einziges der hier eingesetzten Substrate im sauren Medium der Molybdatlösung aufgelöst. Silica-Sodalith besitzt eine zeolithische Struktur, enthält jedoch kein Aluminium. Die Anwesenheit von Aluminium macht einen Zeolithen polar und damit hydrophil. Beim Silica-Sodalith handelt es sich also um eine eher hydrophobe Verbindung. Die strukturbestimmende Einheit ist der 4^66^8 -Polyeder, ein abgestumpfter Oktaeder. Sodalith besitzt ein ausgedehntes Porensystem und somit eine große innere Oberfläche. Im Gegensatz zu den kompakten Substraten Quarz und Kieselgur besitzt Silica-Sodalith eine gewisse Löslichkeit. Die höchste Löslichkeit im Reaktionsmedium weist jedoch das Kieselgel auf. Kieselgel ist amorphes, poröses Siliciumdioxid, welches an der Oberfläche

viele Silanolgruppen aufweist. Diese Umstände erleichtern einen Angriff und die Auflösung. Daher liegt die Löslichkeit des Kieselgels im beobachteten Zeitraum fast noch einmal um das Doppelte höher als die Löslichkeit des Sodalithen.

Interessanterweise kann beobachtet werden, dass die Substrate, die eine bessere Löslichkeit aufweisen, auch stärker von dem Enzym Silicase angegriffen werden. Die nahezu unlöslichen Substrate Quarz und Kieselgur werden auch durch die Silicase nicht aufgelöst. Bei den nur schwach löslichen Substraten Kaolin und Sodalith ist möglicherweise eine sehr schwache Enzymaktivität vorhanden. Eine deutliche Aktivität kann beim Kieselgel nachgewiesen werden. Wie bereits erwähnt, ist dieser Effekt besonders zu Beginn der Reaktion stark ausgeprägt. Da sich die Konzentrationen an gelöstem Silica bei den Reaktionen mit und ohne Enzym nach einiger Zeit wieder angleichen, ist zu vermuten, dass das Enzym zwar den Auflösungsprozess beschleunigen kann, die Gleichgewichtskonzentration des Substrates aber nicht beeinflusst.

SCHRÖDER und MÜLLER führten ihre Studien zur Aktivität von Silicase mit Schwammnadeln als Substrat durch und fanden nach einer Reaktionszeit von einer Stunde eine erhöhte Menge an aufgelöstem Substrat bei Erhöhung der Enzymkonzentration [127]. Dieses Ergebnis passt gut zu den oben beschriebenen Beobachtungen. Die Schwammnadeln bestehen aus amorphem Silica und sind somit dem hier verwendeten Substrat Kieselgel am ähnlichsten. Bei der Reaktion mit Kieselgel ist nach einer Zeit von 60 Minuten die Konzentration der Kieselsäure bei Einsatz des Enzyms deutlich höher als ohne Silicase. Die Beschleunigung der Auflösung findet jedoch nur in einem frühen Stadium der Reaktion statt. Ob in der oben erwähnten Studie alle eingesetzten Silicasekonzentrationen zur selben Gleichgewichtskonzentration an Kieselsäure führten, kann der Literatur nicht entnommen werden.

Es konnte also gefunden werden, dass das Enzym Silicase die Auflösung des Substrates Kieselgel besonders gut beschleunigen kann. Es ist anzunehmen, dass die Silicase eine besondere Oberflächenstruktur des Substrates benötigt. Biogenes Silica, aus dem auch die Nadeln der Schwämme bestehen, besitzt eine große Anzahl von OH-Gruppen auf der Oberfläche. Dies ist vermutlich die Voraussetzung für einen Angriff eines Silicasemoleküls. Daher kann gefolgert werden, dass die Schwammnadeln das natürliche Substrat für die Silicase darstellen und dass *S. domuncula* Silicase eher für interne Restrukturierungsprozesse denn für die Silica-Versorgung von außen einsetzt. Diese Vermutung wird auch durch den von SCHRÖDER und MÜLLER vorgeschlagenen Mechanismus zur Silicaseaktivität gestützt (siehe Abbildung 8.2). Ein Angriff des aktiven Zentrums der Silicase erfolgt an einem Siliciumatom der Substratoberfläche. Eine Oberfläche mit vielen Silanolgruppen ist daher von Vorteil. Bei einem hochkondensierten Substrat, das lediglich Siloxanbindungen an der Oberfläche aufweist, ist ein Herauslösen einzelner Kieselsäuremoleküle schwieriger, da dies mit mehreren Reaktionsschritten verbunden ist. Nach dem vorgeschlagenen Mechanismus sollte auch die Gleichgewichtskonzentration des Substrates nicht beeinflusst werden, da ausschließlich eine Katalyse des Auflösungsprozesses stattfindet.

Kapitel 9

Zusammenfassung

Die Kondensationsreaktion von Kieselsäure unter Einfluss von synthetisch hergestellten linearen Polyaminen wurde mit mehreren Methoden untersucht. Durch die Verbindung der Ergebnisse der einzelnen Untersuchungsmethoden konnten neue Einblicke in den Reaktionsablauf gewonnen und ein Modell für die Interaktion zwischen Polyaminen und Kieselsäure erstellt werden. Durch Kombination der zeitaufgelösten kinetischen Messungen mit der Molydat-Methode und der dynamischen Lichtstreuung wurde ermittelt, dass die Bildung eines Präzipitates erst stattfindet, wenn die Ladung der durch Protonierung positiv geladenen Polyamine durch Anlagerung von negativ geladenen Kieselsäureoligomeren neutralisiert worden ist. Die Kieselsäurespezies enthalten zu diesem Zeitpunkt etwa zwischen 8 und 30 Siliciumatome. Bevor die Präzipitation stattfindet, wechselwirken die Oligomere bereits mit den Polyaminen über Wasserstoffbrückenbindungen und bilden einen lockeren Verbund von Molekülen. Erst bei Durchschreiten des Ladungsnullpunktes verbinden sich die Ansammlungen aus Polyaminen, mehrfach negativ geladenen Anionen und Kieselsäureoligomeren zu einem festen Präzipitat.

Zum ersten Mal wurde in dieser Arbeit beobachtet, dass Polyamine auch ohne die Anwesenheit mehrfach negativ geladener Anionen in der Lage sind, mit Kieselsäurespezies zu wechselwirken und Silica-Partikel zu bilden. Ohne mehrfach negativ geladene Anionen fehlt den Polyaminmolekülen jedoch die Fähigkeit zur Bildung großer Aggregate, da alle Moleküle gleichsinnig positiv geladen sind und sich gegenseitig abstoßen. Zur Wechselwirkung mit der Kieselsäure benötigen die Polyaminmoleküle die freien Elektronenpaare der Stickstoffatome zur Ausbildung von Wasserstoffbrückenbindungen. Wenn die einzelnen Polyaminmoleküle Kieselsäureoligomere um sich vereinigen, entstehen Partikel mit einem Durchmesser in der Größenordnung der Polyaminmoleküle. Da diese Partikel nur wenige Nanometer groß sind, bildet sich kein sichtbares oder zentrifugierbares Präzipitat. Stattdessen wachsen die Partikel im Zuge eines Sol-Gel-Prozesses langsam weiter, und es bildet sich ein Gel.

Die Untersuchungen der erhaltenen Präzipitate, welche durch Einsatz von Polyaminen erhalten wurden, lassen vermuten, dass die Polyaminmoleküle in das sich bildende Präzipitat eingeschlossen

werden. Bei einer Erhöhung der Polyaminkonzentration erhöht sich auch die Menge an gebildetem Präzipitat. Wegen der homogenen Verteilung der organischen Komponente, die das Präzipitat wie ein feines Netzwerk durchzieht, wird bei der Calcination keine messbare Porosität erzeugt. Das Verhältnis von organischer Materie zu den calcinationsresistenten Bestandteilen bleibt bei Variation des Verhältnisses von Stickstoff zu Silicium über einen weiten Bereich konstant. Erst wenn die Konzentration des Polyamins so hoch ist, dass die gesamte Kieselsäure der Reaktionslösung bei der Präzipitation verbraucht wird, steigt der Anteil der organischen Komponente im Präzipitat.

Das grundlegende Modell des Präzipitationsvorganges gilt auch für strukturell andersartige Polyamine wie verzweigtes Lupasol G20 oder PDMAEMA mit hoher Molekülmasse und Amingruppen in den Seitenketten des Polymerrückgrates. Während sich aber bei Einsatz von kurzkettigen, linearen Polyaminen stets sphärische Primärpartikel bilden, erzeugen diese Additive Präzipitate mit neuen, weniger kompakten Morphologien. Die Morphologie des Präzipitates spiegelt wahrscheinlich die Struktur der Aggregate aus Polyaminmolekülen vor der Mineralisierung wieder. Der Aufbau der Polyaminmoleküle entscheidet dabei wesentlich darüber, wie sich diese Moleküle zusammenlagern können. Kleine, lineare Moleküle sind flexibel genug, um sich in einer kompakten Formation mit optimaler Oberfläche anzuordnen: einer Kugel. Bei großen oder sterisch anspruchsvollen Polyaminen verbleiben zwischen den Molekülen Zwischenräume, die nicht mineralisiert werden. In solchen Fällen entsteht ein Silica-Schaum.

Auch bei Polymeren mit Amidfunktionen in den Seitenketten konnte Präzipitationsaktivität beobachtet werden. Da diese Moleküle nicht protonierbar sind und damit ungeladen vorliegen, werden keine mehrfach negativ geladenen Anionen zur Bildung von Polymer-Aggregaten und damit zur Bildung eines Präzipitates benötigt. Als eine mögliche Ursache der Präzipitationsaktivität konnte die Fähigkeit zur Ausbildung von Wasserstoffbrücken identifiziert werden, auf denen die Wechselwirkungen mit der Kieselsäure basieren. Durch eine OH-Gruppe, die die Eigenschaft der Amidfunktion als H-Brücken-Akzeptor eliminiert, wird die Präzipitationsaktivität inhibiert.

Kinetische Untersuchungen zur Aktivität des aus Meerenschwämmen stammenden Proteins Silicatein ergaben keine beobachtbare Beschleunigung der Kondensationsreaktion. Als Substrate für das Protein wurden TEOS, TMOS und prähydrolysierte Kieselsäure verwendet. Je hydrophober das Substrat, desto unzuverlässiger war die Bestimmung von dessen Konzentration, so dass die Beobachtung des Verlaufes der Reaktion nur mit den beiden letzteren Substraten praktikabel war. Im Fall des Proteins Silicase konnte in Abhängigkeit vom eingesetzten Silica-Substrat eine beschleunigte Auflösung festgestellt werden. Besonders Substrate mit geringerem Kondensationsgrad und vielen Silanolgruppen auf der Oberfläche, wie zum Beispiel Kieselgel, sind durch Silicase angreifbar. Dabei scheint die eigentliche Löslichkeit des Substrates nicht erhöht zu werden. Lediglich die Auflösungsgeschwindigkeit wird heraufgesetzt. Glasartiges oder kristallines Siliciumdioxid hingegen, wie calciniertes Kieselgur oder Quarz, erfährt keine Beeinflussung in seinem Auflösungsverhalten.

Kapitel 10

Ausblick

Die kurzkettigen, linearen Polyamine wurden in Abhängigkeit von Polymerisations- und Methylierungsgrad auf ihre Präzipitationsaktivität untersucht. Dabei wurde entdeckt, dass Polyamine eine minimale Kettenlänge aufweisen müssen, um ein Präzipitat bilden zu können. PPI₁₂ konnte als Grenzfall für unmethylierte Polypropylenimine identifiziert werden. Da die Anzahl der untersuchten Polyamine recht begrenzt war, konnte diese Grenze für PEIs und PMPIs nur ungenau bestimmt werden. Sie liegt für Polyethylenimine bei einer Kettenlänge zwischen 8 und 30 und bei PMPIs zwischen 2 und 12. Durch genaue Charakterisierung der Polyamine und dicht gesetzte Experimente an der Grenze zur Präzipitationsaktivität könnte festgestellt werden, ob diese Grenze einem klaren Trend bei Änderung des Methylierungsgrades oder beim Übergang von Ethylen- zu Propyleniminen folgt.

Durch Variation der Konzentration der Phosphationen war es möglich, die Größe der Polyamin-Aggregate zu beeinflussen, wodurch Präzipitate mit verschiedenen großen Primärpartikeln erhalten wurden. Dabei wurde jedoch die Konzentration der Amingruppen nicht verändert. Durch die Öffnung beider Parameter könnte deren Einfluss auf die Partikelgröße systematischer untersucht werden. Zum Beispiel könnte so festgestellt werden, ob die Partikelgröße nur vom Verhältnis von Amingruppen zu Phosphationen abhängt, oder ob sich die Partikelgröße auch bei synchroner Variation beider Parameter verändert.

Nach der Synthese der linearen Polyamine ist die Imitation der Silaffine und deren Erforschung ein weiteres Ziel. Um ein synthetisches Silaffin zu erhalten, muss ein Makromonomer entwickelt werden, welches eine Polyamin-Seitenkette enthält. Zudem wird ein Monomer benötigt, das entweder vor oder nach der Polymerisation phosphoryliert werden kann. Durch Copolymerisation solcher Monomere könnten die wichtigsten Funktionalitäten der zwitterionischen Silaffine in einem Polymer vereint werden. Die Synthese von Copolymeren mit statistischer Verteilung der verschiedenen Monomere ist der Arbeitsgruppe MENZEL bereits erfolgreich gelungen. Allerdings muss die Polymerisation bei relativ geringer Molekülmasse gestoppt werden, da es sich bei den natürlichen Silaffinen um Proteine mit kurzer Peptidkette handelt. Durch Einstellung des

Verhältnisses von positiv zu negativ geladenen Gruppen könnten sowohl Analoga der Silaffine des Typs Silaffin-1 als auch des Typs Silaffin-2 synthetisiert werden. Solche synthetischen Silaffine könnten, wie schon die synthetischen Polyamine, auf die Änderung der Präzipitationsaktivität bei Variation dieses Verhältnisses untersucht werden.

Es konnte in dieser Arbeit nicht endgültig festgestellt werden, ob die Präzipitationsaktivität von Additiven ausschließlichs von der Fähigkeit der stickstoffhaltigen Gruppen zur Bildung von Wasserstoffbrückenbindungen abhängt, oder ob im Fall der Polyamine auch die Protonierbarkeit der Amingruppen eine Rolle spielt. Durch Versuche mit mehrfach positiv geladenen Polymeren, deren positiv geladene Gruppen keine Wasserstoffbrücken-Akzeptoren darstellen, könnte erforscht werden, ob eine Präzipitationsaktivität auch ausschließlichs durch die Anwesenheit positiver Ladungsträger ausgelöst werden kann. Somit wäre ein solches Polymer komplementär zu den Polyamiden, deren Aktivität scheinbar nur durch Wasserstoffbrückenbindungen verursacht wird. Die einfachste Möglichkeit, ein solches Polymer zu erhalten, wäre die Synthese eines Polymers mit quarternären Ammoniumgruppen.

Abkürzungsverzeichnis

DAE	–	1,2-Diaminoethan
DLS	–	Dynamische Lichtstreuung
DMDAP	–	<i>N,N'</i> -Dimethyl-1,3-diaminopropan
DMF	–	Dimethylformamid
EG	–	Ethylenglykol
ESI-MS	–	Elektrospray-Ionisations-Massenspektroskopie
HWB	–	Halbwertsbreite
MD	–	Moleküldynamik
MRK	–	Molybdatreaktive Kieselsäure
NMR	–	Nuclear Magnetic Resonance
PAEI	–	Polyacetylenimin
PAPI	–	Polyacetylpropylenimin
PDMAA	–	Poly- <i>N,N</i> -Dimethylacrylamid
PDMAEMA	–	Poly- <i>N,N</i> -Dimethyl-2-aminoethylmethacrylat
kPDMAEMA	–	Poly- <i>N,N</i> -Dimethyl-2-aminoethylmethacrylat, „kurzkettig“
PEI _n	–	Polyethylenimin der Kettenlänge <i>n</i>
PHEAA	–	Poly- <i>N</i> -(2-Hydroxyethyl)acrylamid
PMEAA	–	Poly- <i>N</i> -(2-Methoxyethyl)acrylamid
PMEI _n	–	Polymethylethylenimin der Kettenlänge <i>n</i>
PMPI _n	–	Polymethylpropylenimin der Kettenlänge <i>n</i>
PPI _n	–	Polypropylenimin der Kettenlänge <i>n</i>
PVP	–	Polyvinylpyrrolidon
QD	–	Quenched Dynamics
REM	–	Rasterelektronenmikroskopie
SDV	–	Silica Deposition Vesicle
TEOS	–	Tetraethoxysilan
TMA	–	Tetramethylammonium
TMDAP	–	<i>N,N,N',N'</i> -Tetramethyl-1,3-diaminopropan
TMOS	–	Tetramethoxysilan

Abbildungsverzeichnis

1.1	REM-Aufnahme von einer Schale der Diatomee <i>Stephanopyxis turris</i>	2
2.1	Beispiele für einige Biomineralien.	6
2.2	Biomineralisation von marinen Einzellern.	8
2.3	Die zwei Klassen von Diatomeen.	9
2.4	Struktur natürlicher Polyamine und des natSil-1A ₁	10
2.5	Vorschlag zum Mechanismus des Kieselsäuretransportes in Diatomeen.	11
2.6	Zellteilungszyklus radial-symmetrischer Diatomeen.	12
2.7	Vorgeschlagener Mechanismus der Polyamin-katalysierten Kieselsäurekondensation.	13
2.8	Phasenseparations-Modell nach SUMPER.	14
2.9	Modell für die Bildung der Silica-Schalen von Diatomeen nach VRIELING.	16
2.10	Oligomerisierung von Kieselsäure oberhalb eines pH-Wertes von 2.	18
2.11	Schematische Darstellung eines Gelnetzwerkes.	20
2.12	Prozess der Gelbildung.	21
2.13	Übersicht über die einzelnen Schritte der Kondensation.	22
2.14	Löslichkeit von Silicapartikeln in Abhängigkeit von ihrem Radius.	23
2.15	Grundlagen der Partikelalterung.	24
3.1	Schematische Darstellung der Molybdat-Methode.	28
3.2	Struktur des KEGGIN-Ions.	28
3.3	Exemplarische Kinetik-Kurve nach der Molybdat-Methode.	30
3.4	Beugung von Licht an dispergierten Partikeln.	31
3.5	Korrelation der Lichtstreuungssignale.	32
3.6	Vergleich von Intensitäts-, Volumen- und numerischer Verteilung.	33
3.7	Schematische Darstellung der Elektroosmose.	34
3.8	Schematischer Aufbau für die DLS-Messung.	35
3.9	Schematischer Aufbau für die Zeta-Potential-Messung.	35
3.10	Schematische Darstellung einiger Kraftfeld-Terme.	39
3.11	Darstellung einer eindimensionalen Potentialhyperfläche.	40

4.1	Schematische Darstellung der Synthese linearer Polyamine.	47
4.2	Schematische Darstellung der Ansatzprozedur.	50
4.3	Spektrum des Silicomolybdat-Komplexes.	55
4.4	Kalibrationsgeraden zur Molybdat-Methode.	56
4.5	Kinetik der Bildung des Silicomolybdat-Komplexes.	57
4.6	Molybdatreaktivität des Kieselsäureoktamers.	58
4.7	Schematische Darstellung der simulierten Kieselsäureoligomere.	64
5.1	Mögliche Ursache für die Inhibierung der Präzipitationsaktivität eines Polymers mit Amidfunktionen durch intramolekulare Wasserstoffbrückenbindungen.	71
5.2	Präzipitattmengen in Abhängigkeit von der Polyaminkonzentration.	72
5.3	Präzipitattmengen in Abhängigkeit von der Phosphatkonzentration.	73
5.4	Kinetische Kurven für die Kieselsäurekondensation in Gegenwart von Polyaminen im Malonatpuffer.	75
5.5	Kinetische Kurven für die Kieselsäurekondensation in Gegenwart von Polyaminen im Acetatpuffer.	76
5.6	Kinetische Kurven für die Kieselsäurekondensation in Gegenwart von Polyaminen im Glykolatpuffer.	77
5.7	Kinetische Analyse der Kieselsäurekondensation in Abwesenheit von Additiven. . .	78
5.8	Auftragungen zur Verdeutlichung der größer werdenden Variationen der kineti- schen Kurven bei kleineren Geschwindigkeitskonstanten.	80
5.9	Kinetische Kurven für die Kieselsäurekondensation in Gegenwart von Polymeren. .	81
5.10	Kinetische Kurven für die Kieselsäurekondensation bei unterschiedlichen Polyamin- konzentrationen.	83
5.11	Kinetische Kurven für die Kieselsäurekondensation bei unterschiedlichen Phosphat- konzentrationen.	84
5.12	Kinetische Kurven für die Kieselsäurekondensation bei unterschiedlichen Ionenstär- ken in ungepufferten und gepufferten Systemen.	86
5.13	Abhängigkeit des pH-Wertes von der Ionenstärke.	87
5.14	DLS-Ergebnisse für die Kieselsäurekondensation in Gegenwart von Polyethylen- imin im Malonatpuffer.	90
5.15	DLS-Ergebnisse für die Kieselsäurekondensation in Gegenwart von Polypropylen- imin im Malonatpuffer.	91
5.16	Intensitätsverteilungen aus der dynamischen Lichtstreuung für die Kieselsäure- kondensation in Gegenwart von PPI ₁₂ und PMPI ₂₀	93
5.17	Z-Mittel während der Kieselsäurekondensation in Gegenwart von Polyaminen im Malonatpuffer.	95

5.18 DLS-Ergebnisse für die Kieselsäurekondensation in Gegenwart von Polyaminen im Acetatpuffer.	97
5.19 Abhängigkeit der Moleküldurchmesser der Polymere vom pH-Wert.	99
5.20 DLS-Ergebnisse für die Kieselsäurekondensation in Gegenwart von Homopolymeren im Malonatpuffer.	101
5.21 DLS-Ergebnisse für die Kieselsäurekondensation in Gegenwart von Copolymeren im Malonatpuffer.	102
5.22 DLS-Ergebnisse für die Kieselsäurekondensation in Gegenwart von Homopolymeren im Acetatpuffer.	103
5.23 Normierte Streuintensität bei den DLS-Messungen der Kieselsäurekondensation in Gegenwart von aggregationsaktiven Additiven.	105
5.24 DLS-Ergebnisse für die Kieselsäurekondensation in Gegenwart von Homopolymeren im Glykolatpuffer.	106
5.25 Z-Mittel während der Kieselsäurekondensation in Gegenwart von Polymeren. . . .	107
5.26 Messungen des Zeta-Potentials während der Kieselsäurekondensation in Gegenwart von Polymeren.	109
5.27 DLS-Ergebnisse für die Kieselsäurekondensation bei unterschiedlichen Phosphatkonzentrationen.	111
5.28 REM-Aufnahmen des Präzipitates aus der Reaktion in Gegenwart von PEI ₃₀	113
5.29 REM-Aufnahmen des Präzipitates aus der Reaktion in Gegenwart von PPI ₂₀	114
5.30 REM-Aufnahmen des Präzipitates aus der Reaktion in Gegenwart von PMPI ₁₂	115
5.31 REM-Aufnahmen des Präzipitates aus der Reaktion in Gegenwart von PMPI ₂₀	116
5.32 REM-Aufnahmen des Präzipitates aus der Reaktion in Gegenwart von Lupasol G20.	119
5.33 REM-Aufnahmen des Präzipitates aus der Reaktion in Gegenwart von PDMAA im Malonatpuffer.	121
5.34 REM-Aufnahmen des Präzipitates aus der Reaktion in Gegenwart von PVP im Malonatpuffer.	122
5.35 REM-Aufnahmen der Präzipitate aus Reaktionen in Gegenwart von Polyamiden bei verschiedenen pH-Werten.	124
5.36 REM-Aufnahmen des Präzipitates aus der Reaktion in Gegenwart von PDMAEMA im Malonatpuffer.	125
5.37 REM-Aufnahmen zur Demonstration der Abhängigkeit der Partikeldurchmesser von der Polyaminkonzentration.	127
5.38 REM-Aufnahmen zur Demonstration der Abhängigkeit der Partikeldurchmesser von der Phosphatkonzentration.	131
5.39 Stickstoffporosimetrie mit einem calcinierten Präzipitat.	132

5.40	Beispiele für thermogravimetrische Messungen an Präzipitaten.	133
5.41	Zusammenfassung der Ergebnisse aller thermogravimetrischen Analysen.	134
5.42	Zusammenfassung der Ergebnisse aller Elementaranalysen.	136
6.1	Kombination von Molybdat-Methode und dynamischer Lichtstreuung.	139
6.2	Modell zur Interaktion von linearen Polyaminen und Kieselsäure.	141
6.3	Modell zur Interaktion von PDMAEMA und Kieselsäure.	142
7.1	In wässriger Lösung nachgewiesene Kieselsäureoligomere.	146
7.2	Berechnete Konformationen der linearen Kieselsäureoligomere.	147
7.3	Bindungswinkel in siloxanverbrückten Einheiten.	148
7.4	Berechnete Konformation eines verzweigten Kieselsäureoligomers.	149
7.5	Berechnete Konformation des linearen Kieselsäure-Oktamers im wässrigen System.	149
7.6	Berechnete Konformationen der Polymere im unprotonierten Zustand.	152
7.7	Berechnete Konformationen der Polymere im protonierten Zustand.	153
8.1	Vorschlag für den Mechanismus der Silicatein-Aktivität.	156
8.2	Vorschlag für den Mechanismus der Silicase-Aktivität.	157
8.3	Kinetische Untersuchungen zur Silicatein-Aktivität.	158
8.4	REM-Aufnahmen von Kieselgel und Kieselgur.	160
8.5	Beispiele für beobachtbare Auflösungsverläufe verschiedener Silica-Substrate.	161
8.6	Kinetische Untersuchungen zur Auflösung verschiedener Silica-Substrate.	162
A.1	Intensitätsverteilungen aus der DLS für die Kieselsäurekondensation in Gegenwart von Polyethylenimin im Malonatpuffer.	195
A.2	Intensitätsverteilungen aus der DLS für die Kieselsäurekondensation in Gegenwart von Polypropylenimin im Malonatpuffer.	196
A.3	Intensitätsverteilungen aus der DLS für die Kieselsäurekondensation in Gegenwart von Homopolymeren im Malonatpuffer.	197
A.4	Intensitätsverteilungen aus der DLS für die Kieselsäurekondensation in Gegenwart von Copolymeren im Malonatpuffer.	198
A.5	Intensitätsverteilungen aus der DLS für die Kieselsäurekondensation in Gegenwart von Homopolymeren im Acetatpuffer.	199
A.6	Intensitätsverteilungen aus der DLS für die Kieselsäurekondensation in Gegenwart von Homopolymeren im Glykolatpuffer.	200

Tabellenverzeichnis

2.1	Zusammenhang zwischen Koordinationszahl und Raumerfüllung.	20
4.1	Auflistung der eingesetzten Polyamine.	44
4.2	Auflistung der eingesetzten Homopolymere.	45
4.3	Auflistung der eingesetzten Copolymere.	46
4.4	Konzentrationen der verschiedenen eingesetzten Additive.	49
4.5	Ansätze mit verschiedenen Konzentrationen von PMPI ₂₀	50
4.6	Ansätze mit verschiedenen Phosphatonkonzentrationen.	50
4.7	Auflistung der eingesetzten Natriumchloridmengen.	51
4.8	Übersicht der durchgeführten Präzipitationsexperimente.	52
4.9	Übersicht der durchgeführten Kinetik-Messungen.	54
4.10	Übersicht der durchgeführten DLS-Messungen.	59
4.11	Übersicht der hergestellten REM-Proben.	60
4.12	Übersicht über alle durchgeführten Experimente.	62
5.1	Ergebnisse der Präzipitationsexperimente mit Polyaminen.	68
5.2	Ergebnisse der Präzipitationsexperimente mit Polymeren.	69
5.3	Geschwindigkeitskonstanten k_2 für die Kieselsäurekondensation in Gegenwart von Polyaminen.	79
5.4	Mittels DLS erhaltene Partikeldurchmesser der Polyamin-Kieselsäure-Aggregate bei Einsatz aktiver Polyamine.	96
5.5	Mittels DLS erhaltene Partikeldurchmesser im frühen Reaktionsstadium der Kieselsäurekondensation in Gegenwart von Polyaminen im Acetatpuffer.	98
5.6	Mittels DLS erhaltene Partikeldurchmesser im frühen Reaktionsstadium der Kieselsäurekondensation in Gegenwart von Polymeren im Acetatpuffer.	104
5.7	Mittels DLS erhaltene Partikeldurchmesser der Polymer-Kieselsäure-Aggregate bei Einsatz aktiver Polymere.	108
5.8	Mittlere Partikeldurchmesser bei Einsatz verschiedener Polyamine.	112
5.9	Mittlere Partikeldurchmesser bei Einsatz verschiedener Polyamide und unterschied- licher Puffersysteme.	123

5.10 Entwicklung der mittleren Partikeldurchmesser mit steigender Polyaminkonzentration.	128
5.11 Entwicklung der mittleren Partikeldurchmesser mit steigender Phosphatkonzentration.	129
A.1 Liste der verwendeten Chemikalien.	193
A.2 Liste der verwendeten Chemikalien (Fortsetzung).	194

Literaturverzeichnis

- [1] N. KRÖGER, N. POULSEN,
Biosilica Nanofabrication in Diatoms: The Structures and Properties of Regulatory Silaffins
Mater. Res. Soc. Symp. Proc. **873E** (2005) K1.2.1-K1.2.6.
- [2] C.E. HAMM, R. MERKEL, O. SPRINGER, P. JURKOJC, C. MAIER, K. PRECHTEL,
V. SMETACEK,
Architecture and material properties of diatom shells provide effective mechanical protection
Nature **421** (2003) 841-843.
- [3] R. WETHERBEE,
The Diatom Glasshouse
Science **298** (2002) 547.
- [4] N. KRÖGER, R. DEUTZMANN, C. BERGSDORF, M. SUMPER,
Species-specific polyamines from diatoms control silica morphology
Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A. **97** (2000) 14133-14138.
- [5] M. SUMPER, E. BRUNNER, G. LEHMANN,
Biom mineralization in diatoms: Characterization of novel polyamines associated with silica
FEBS Lett. **579** (2005) 3765-3769.
- [6] N. KRÖGER, R. DEUTZMANN, M. SUMPER,
Polycationic Peptides from Diatom Silica That Direct Silica Nanosphere Formation
Science **286** (1999) 1129-1132.
- [7] N. KRÖGER, R. DEUTZMANN, M. SUMPER,
Silica-precipitating Peptides from Diatoms
J. Biol. Chem. **276** (2001) 26066-26070.
- [8] M. SUMPER, N. KRÖGER,
Silica formation in diatoms: the function of long chain polyamines and silaffins
J. Mater. Chem. **14** (2004) 2059-2065.

- [9] S. WENZEL, R. DEUTZMANN, R. HETT, E. HOCHMUTH, M. SUMPER,
Quarternary Ammonium Groups in Silica-Associated Proteins
Angew. Chem. Int. Ed. **43** (2004) 5933-5936.
- [10] R.R. NAIK, L.L. BROTT, S.J. CLARSON, M.O. STONE,
Silica-Precipitating Peptides Isolated from a Combinatorial Phage Display Peptide Library
J. Nanosci. Nanotechnol. **2** (2002) 95-100.
- [11] M.R. KNECHT, D.W. WRIGHT,
Functional analysis of the biomimetic silica precipitating activity of the R5 peptide from
Cylindrotheca fusiformis
Chem. Commun. (2003) 3038-3039.
- [12] K. SHIMIZU, J. CHA, G.D. STUCKY, D.E. MORSE,
Silicatein α : Cathepsin L-like protein in sponge biosilica
Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A. **95** (1998) 6234-6238.
- [13] C. ECKERT, H.C. SCHRÖDER, D. BRANDT, S. PEROVIC-OTTSTADT, W.E.G. MÜLLER,
Histochemical and Electron Microscopic Analysis of Spiculogenesis in the Demosponge
Suberites domuncula
J. Histochem. Cytochem. **54** (2006) 1031-1040.
- [14] W.W. HANSEN,
Cool gardening: Ponds and Bogs with NW Native Plants
Northwest Native Plant J. **4** (2006) 28.
- [15] O.V. KALUZHNYAYA, S.I. BELIKOV, H.C. SCHRÖDER, M. ROTHENBERGER, S. ZAPF,
J.A. KAANDORP, A. BOREJKO, I.M. MÜLLER, W.E.G. MÜLLER,
Dynamics of skeleton formation in the Lake Baikal sponge *Lubomirskia baicalensis*. Part I.
Biological and biochemical studies
Naturwissenschaften **92** (2005) 128-133.
- [16] M.J. URIZ, X. TURON, M.A. BECERRO,
Silica deposition in Demosponges: spiculogenesis in *Crambe crambe*
Cell Tiss. Res. **301** (2000) 299-309.
- [17] T.L. TAN, D. WONG, P. LEE,
Iridescence of a shell of mollusk *Haliotis Glabra*
Opt. Exp. **12** (2004) 4847-4854.
- [18] L. ADDADI, D. JOESTER, F. NUDELMAN, S. WEINER,
Mollusk Shell Formation: A Source of New Concepts for Understanding Biomineralization

Processes

Chem. Eur. J. **12** (2006) 980-987.

- [19] J.D. TERMINE, H.K. KLEINMAN, S.W. WHITSON, K.M. CONN, M.L. MCGARVEY, G.R. MARTIN,
Osteonectin, a bone specific protein linking mineral to collagen
Cell **26** (1981) 99-105.
- [20] R.Z. WANG, F.Z. CUI, H.B. LU, H.B. WEN, C.L. MA, H.D. LI,
Synthesis of nanophase hydroxyapatite/collagen composite
J. Mater. Sci. Lett. **14** (1995) 490-492.
- [21] M.J. FINKELSTEIN, G.H. NANCOLLAS,
Trace fluoride and its role in enamel mineralization
J. Biomed. Mater. Res. **14** (1980) 533-535.
- [22] A. KRASKO, B. LORENZ, R. BATEL, H.C. SCHRÖDER, I.C. MÜLLER, W.E.G. MÜLLER,
Expression of silicatein and collagen genes in the marine sponge *Suberites domuncula* is controlled by silicate and myotrophin
Eur. J. Biochem. **267** (2000) 4878-4887.
- [23] G. BAVESTRELLO, A. ARILLO, U. BENATTI, C. CERRANO, R. CATTANEO-VIETTI, L. CORTESOGNO, L. GAGGERO, M. GIOVINE, M. TONETTI, M. SARA,
Quartz dissolution by the sponge *Chondrosia reniformis*
Nature **378** (1995) 374-376.
- [24] G. HOLZHÜTER, K. NARAYANAN, T. GERBER,
Structure of silica in *Equisetum arvense*
Anal. Bioanal. Chem. **376** (2003) 512-517.
- [25] E. BAEUERLEIN,
Biom mineralization of Unicellular Organisms: An Unusual Membrane Biochemistry for the Production of Inorganic Nano- and Microstructures
Angew. Chem. Int. Ed. **42** (2003) 614-641.
- [26] C. SANCHEZ, H. ARRIBART, M.M. GIRAUDGUILLE,
Biomimetism and bioinspiration as tools for the design of innovative materials and systems
Nat. Mater. **4** (2005) 277-288.
- [27] C. ZURZULO, C. BOWLER,
Exploring Bioinorganic Pattern Formation in Diatoms. A Story of Polarized Trafficking
Plant Phys. **127** (2001) 1339-1345.

- [28] C. VAN DEN HOEK, D.G. MANN, H.M. JAHNS,
Algae - An Introduction to Phycology, Cambridge University Press, Cambridge, 1998.
- [29] S.A. CRAWFORD, M.J. HIGGINS, P. MULVANEY, R. WETHERBEE,
Nanostructure of the diatom frustule as revealed by atomic force and scanning electron
microscopy
J. Phycol. **37** (2001) 543-554.
- [30] F. NOLL, M. SUMPER, N. HAMPP,
Nanostructure of Diatom Silica Surfaces and of Biomimetic Analogues
Nano Lett. **2** (2002) 91-95.
- [31] N. KRÖGER, R. WETHERBEE,
Pleuralins are Involved in Theca Differentiation in the Diatom *Cylindrotheca fusiformis*
Protist **151** (2000) 263-273.
- [32] N. KRÖGER, S. LORENZ, E. BRUNNER, M. SUMPER,
Self-Assembly of Highly Phosphorylated Silaffins and Their Function in Biosilica Morpho-
genesis
Science **298** (2002) 584-586.
- [33] M. HILDEBRAND,
Silicic Acid Transport and its Control During Cell Wall Silicification in Diatoms
in *Biom mineralisation*, Ed. by E. Baeuerlein, Wiley-VCH, Weinheim, 2004, 159-176.
- [34] E.G. VRIELING, W.W.C. GIESKES, T.P.M. BEELEN,
Silicon Deposition In Diatoms: Control By The pH Inside The Silicon Deposition Vesicle
J. Phycol. **35** (1999) 548-559.
- [35] M.L. CHIAPPINO, B.E. VOLCANI,
Studies on the biochemistry and fine structure of silica formation in diatoms. VII. Sequential
cell wall development in the pennate *Navicula pelliculosa*
Protoplasma **93** (1977) 205-221.
- [36] G. POHNERT,
Biom mineralization in Diatoms Mediated through Peptide- and Polyamine-Assisted Conden-
sation of Silica
Angew. Chem. Int. Ed. **41** (2002) 3167-3169.
- [37] M. SUMPER,
A Phase Separation Model for the Nanopatterning of Diatom Biosilica
Science **295** (2002) 2430-2433.

- [38] M. SUMPER, E. BRUNNER,
Learning from Diatoms: Nature's Tools for the Production of Nanostructured Silica
Adv. Funct. Mater. **16** (2006) 17-26.
- [39] E.G. VRIELING, T.P.M. BEELEN, R.A. VAN SANTEN, W.W.C. GIESKES,
Mesophases of (Bio)Polymer-Silica Particles Inspire a Model for Silica Biomineralization in Diatoms
Angew. Chem. Int. Ed. **41** (2002) 1543-1546.
- [40] S. HAZELAAR, H.J. VAN DER STRATE, W.W.C. GIESKES, E.G. VRIELING,
Possible role of ubiquitin in silica biomineralization in diatoms: identification of a homologue with high silica affinity
Biomol. Eng. **20** (2003) 163-169.
- [41] M. SUMPER, S. LORENZ, E. BRUNNER,
Biomimetic Control of Size in the Polyamine-Directed Formation of Silica Nanospheres
Angew. Chem. Int. Ed. **42** (2003) 5192-5195.
- [42] N. POULSEN, M. SUMPER, N. KRÖGER,
Biosilica formation in diatoms: Characterization of native silaffin-2 and its role in silica morphogenesis
Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A. **100** (2003) 12075-12080.
- [43] R. JIN, J. YUAN,
Synthesis of Poly(ethyleneimine)s-silica hybrid particles with complex shapes and hierarchical structures
Chem. Commun. (2005) 1399-1401.
- [44] J. YUAN, R. JIN,
Fibrous Crystalline Hydrogels Formed from Polymers Possessing A Linear Poly(ethyleneimine) Backbone
Langmuir **21** (2005) 3136-3145.
- [45] J. YUAN, R. JIN,
Multiply Shaped Silica Mediated by Aggregates of Linear Poly(ethyleneimine)
Adv. Mater. **17** (2005) 885-888.
- [46] R.K. ILER,
The Chemistry of Silica, Wiley-Interscience, New York, 1979.
- [47] G.B. ALEXANDER,
The Reaction of Low Molecular Weight Silicic Acids with Molybdic Acid
J. Am. Chem. Soc. **75** (1953) 5655-5657.

- [48] E. RIEDEL,
Anorganische Chemie, de Gruyter, 2. Auflage, Berlin, 1990.
- [49] C.C. PERRY, T. KEELING-TUCKER,
Model studies of colloidal silica precipitation using biosilica extracts from *Equisetum telmateia*
Colloid Polym. Sci. **281** (2003) 652-664.
- [50] M. COUDURIER, R. BAUDRU, J.B. DONNET,
Etude de la Polycondensation de l'Acide Disilicique
Bull. Soc. Chim. Fr. **9** (1971) 3147-3165.
- [51] T. TARUTANI,
Polymerization of Silicic Acid
Anal. Sci. **5** (1989) 245-252.
- [52] G.B. ALEXANDER, W.M. HESTON, R.K. ILER,
The Solubility Of Amorphous Silica In Water
J. Phys. Chem. **58** (1954) 453-455.
- [53] G.B. ALEXANDER,
The Effect Of Particle Size On The Solubility Of Amorphous Silica in Water
J. Phys. Chem. **61** (1957) 1563-1564.
- [54] MALVERN INSTRUMENTS,
Zetasizer Nano Series User Manual, Issue 1.0, 2003.
- [55] N. OSTROWSKY,
Liposome size measurements by photon correlation spectroscopy
Chem. Phys. Lipids **64** (1993) 45-56.
- [56] K. SCHÄTZEL,
Correlation Techniques in Dynamic Light Scattering
Appl. Phys. B: Lasers Opt. **42** (1987) 193-213.
- [57] K. NIEDERAUER, W. SCHÄFER,
Das Rasterelektronenmikroskop
Phys. uns. Zeit **16** (1985) 180-190.
- [58] H. PLATTNER, H.P. ZINGSHEIM,
Elektronenmikroskopische Methodik in der Zell- und Molekularbiologie,
Fischer, Stuttgart, 1987.

- [59] S. BRUNAUER, P.H. EMMETT, E. TELLER,
Adsorption of Gases in Multimolecular Layers
J. Am. Chem. Soc. **60** (1938) 309-319.
- [60] S. BRUNAUER, L.S. DEMING, W.E. DEMING, E. TELLER,
On a Theory of the van-der-Waals Adsorption of Gases
J. Am. Chem. Soc. **62** (1940) 1723-1732.
- [61] A.M. SCHNEIDER,
Anwendung von Modellierungsmethoden zur Simulation von Wirt-Gast-Verbindungen auf
Siliciumdioxidbasis
Dissertation, München, 1997.
- [62] MOLECULAR SIMULATIONS INC.,
Catalysis 5.0, INSIGHT II, and Discover Software User Manuals, San Diego, 1994.
- [63] A.R. LEACH,
Molecular Modelling: Principles and Applications, Pearson, Essex, 2001.
- [64] S. HORSTMANN,
Streng biomimetische Modellsysteme für die Biomineralisation von Siliciumdioxid
Dissertation, Braunschweig, 2006.
- [65] Y. CHUJO, Y. YOSHIFUJI, K. SADA, T. SAEGUSA,
A novel nonionic hydrogel from 2-methyl-2-oxazoline
Macromolecules **22** (1989) 1074-1077.
- [66] J. LEE, K. LEE, H. KIM,
A Facile Synthesis of 5,6-Dihydro-4H-1,3-Oxazine Derivatives
Bull. Korean. Chem. Soc. **17** (1996) 115-116.
- [67] T. SAEGUSA, S. KOBAYASHI, Y. NAGURA,
Isomerization Polymerization of 1,3-Oxazine. IV. Kinetic Studies on the Polymerization of
2-Methyl-5,6-dihydro-4H-1,3-oxazine
Macromolecules **7** (1974) 713-716.
- [68] H. BAUMANN,
Analytische Unterscheidung von Oligokieselsäuren
Z. Anal. Chem. **217** (1966) 241-247.
- [69] M. SUMPER,
Biomimetic Patterning of Silica by Long-Chain Polyamines
Angew. Chem. Int. Ed. **43** (2004) 2251-2254.

- [70] C. BAZZICALUPI, A. BENCINI, A. BIANCHI, M. CECCHI, B. ESCUDER, V. FUSI, E. GARCIA-ESPANA, C. GIORGI, S.V. LUIS, G. MACCAGNI, V. MARCELINO, P. PAOLLETTI, B. VALTANCOLI,
Thermodynamics of Phosphate and Pyrophosphate Anions Binding by Polyammonium Receptors
J. Am. Chem. Soc. **121** (1999) 6807-6815.
- [71] S.V. PATWARDHAN, S.J. CLARSON,
Silicification and Biosilicification Part 3: The role of synthetic polymers and polypeptides at neutral pH
Silicon Chem. **1** (2002) 207-214.
- [72] C. COX, H. WACK, T. LECTKA,
Strong Hydrogen Bonding to the Amide Nitrogen Atom in an "Amide Proton Sponge": Consequences for Structure and Reactivity
Angew. Chem. Int. Ed. **38** (1999) 798-800.
- [73] M.R. KNECHT, D.W. WRIGHT,
Amine-Terminated Dendrimers as Biomimetic Templates for Silica Nanosphere Formation
Langmuir **20** (2004) 4728-4732.
- [74] E. BRUNNER, K. LUTZ, M. SUMPER,
Biomimetic synthesis of silica nanospheres depends on the aggregation and phase separation of polyamines in aqueous solution
Phys. Chem. Chem. Phys. **6** (2004) 854-857.
- [75] P. CORDES,
Streng biomimetische Modellsysteme für die Biomineralisation von Siliciumdioxid auf der Basis von Polyaminen oder Alkylglycosiden
Dissertation, Hannover, 2006.
- [76] H. MENZEL, S. HORSTMANN, P. BEHRENS, P. BÄRNREUTHER, I. KRUEGER, M. JAHNS,
Chemical properties of polyamines with relevance to the biomineralization of silica
Chem. Commun., (2003), 2994-2995.
- [77] P. BÄRNREUTHER, M. JAHNS, I. KRUEGER, P. BEHRENS, S. HORSTMANN, H. MENZEL,
Investigations into the Kinetics of the Polyamine-silica system and its Relevance to Biomineralization
in *Organosilicon Chemistry VI*, Wiley-VCH, Weinheim, 2005, 949-954.
- [78] C.C. HARRISON, N. LOTON,
Novel routes to designer silicas: studies of the decomposition of $(M^+)_2[Si(C_6H_4O_2)_3] \cdot xH_2O$.

- Importance of M^+ identity of the kinetics of oligomerisation and the structural characteristics of the silicas produced
J. Chem. Soc. Faraday Trans. 91 (1995) 4287-4297.
- [79] D. BELTON, S.V. PATWARDHAN, C.C. PERRY,
Putrescine homologues control silica morphogenesis by electrostatic interactions and the hydrophobic effect
Chem. Commun. (2005) 3475-3477.
- [80] D.J. BELTON, S.V. PATWARDHAN, C.C. PERRY,
Spermine, spermidine and their analogues generate tailored silicas
J. Mater. Chem. **15** (2005) 4629-4638.
- [81] K.M. DELAK, N. SAHAI,
Amine-Catalyzed Biomimetic Hydrolysis and Condensation of Organosilicate
Chem. Mater. **17** (2005) 3221-3227.
- [82] T. MIZUTANI, H. NAGASE, N. FUJIWARA, H. OGOSHI,
Silicic Acid Polymerization Catalysed by Amines and Polyamines
Bull. Chem. Soc. Jap. **71** (1998) 2017-2022.
- [83] T. CORADIN, J. LIVAGE,
On The Effect Of Amino Acids And Peptides On Silica Polymerization
Proceedings der Konferenz *SILICA 2001*, Mulhouse, 2001.
- [84] D. BELTON, G. PAINE, S.V. PATWARDHAN, C.C. PERRY,
Towards an understanding in (bio)silicification: the role of amino acids and lysine oligomers in silicification
J. Mater. Chem. **14** (2004) 2231-2241.
- [85] P.W. ATKINS,
Physikalische Chemie, VCH, 2. korr. Nachdruck, Weinheim, 1990.
- [86] R.K. ILER,
Isolation and Characterization of Particle Nuclei during the Polymerization of Silicic Acid to Colloidal Silica
J. Colloid Interface Sci. **75** (1980) 138-148.
- [87] H.P. ROTHBAUM, A.G. ROHDE,
Kinetics of Silica Polymerization and Deposition from Dilute Solutions between 5 and 180 °C
J. Colloid Interface Sci. **71** (1979) 533-559.

- [88] A.D. BISHOP JR., J.L. BEAR,
The Thermodynamics And Kinetics Of The Polymerization Of Silicic Acid In Dilute Aqueous Solution
Thermochim. Acta **3** (1972) 399-409.
- [89] C. ÖZMETIN, J. SCHLOMACH, M. KIND,
Polymerisierungskinetik von Kieselsäure
Chem. Ing. Tech. **76** (2004) 1832-1836.
- [90] K. LUTZ, C. GRÖGER, M. SUMPER, E. BRUNNER,
Biomimetic silica formation: Analysis of the phosphate-induced self-assembly of polyamines
Phys. Chem. Chem. Phys. **7** (2005) 2812-2815.
- [91] W. STÖBER, A. FINK, E. BOHN,
Controlled Growth of Monodisperse Silica Spheres in the Micron Size Range
J. Colloid Interface Sci. **26** (1968) 62-69.
- [92] P.J. LOPEZ, C. GAUTIER, J. LIVAGE, T. CORADIN,
Mimicking Biogenic Silica Nanostructures Formation
Curr. Nanosci. **1** (2005) 73-83.
- [93] S.V. PATWARDHAN, S.J. CLARSON,
Silicification and Biosilicification Part 1: Formation of Silica Structures Utilizing A Cationically Charged Synthetic Polymer At Neutral pH and Under Ambient Conditions
Polym. Bull. **48** (2002) 367-371.
- [94] S.V. PATWARDHAN, S.J. CLARSON,
Silicification and Biosilicification Part 4: Effect of Template Size on the Formation of Silica
J. Inorg. Organomet. Polym. **12** (2002) 109-116.
- [95] S.V. PATWARDHAN, S.J. CLARSON,
Silicification and Biosilicification Part 5: An investigation of the silica structures formed at weakly acidic pH and neutral pH as facilitated by cationically charged macromolecules
Mater. Sci. Eng. C **23** (2003) 495-499.
- [96] S.V. PATWARDHAN, S.J. CLARSON,
Silicification and Biosilicification Part 6: Poly-L-Histidine Mediated Synthesis of Silica at Neutral pH
J. Inorg. Organomet. Polym. **13** (2003) 49-53.
- [97] S.V. PATWARDHAN, N. MUKHERJEE, S.J. CLARSON,
Effect of process parameters on the polymer mediated synthesis of silica at neutral pH
Silicon Chem. **1** (2002) 47-55.

- [98] S.V. PATWARDHAN, N. MUKHERJEE, S.J. CLARSON,
The Use of Poly-L-Lysine to Form Novel Silica Morphologies and the Role of Polypeptides
in Biosilicification
J. Inorg. Organomet. Polym. **11** (2002) 193-198.
- [99] R.R. NAIK, P.W. WHITLOCK, F. RODRIGUEZ, L.L. BROTT, D.D. GLAWE, S.J. CLARSON, M.O. STONE,
Controlled formation of biosilica structures in vitro
Chem. Commun. (2003) 238-239.
- [100] S.V. PATWARDHAN, N. MUKHERJEE, S.J. CLARSON,
Formation of Fiber-Like Amorphous Silica Structures by Externally Applied Shear
J. Inorg. Organomet. Polym. **11** (2002) 117-121.
- [101] S.V. PATWARDHAN, N. MUKHERJEE, M. STEINITZ-KANNAN, S.J. CLARSON,
Bioinspired synthesis of new silica structures
Chem. Commun. (2003) 1122-1123.
- [102] F. RODRIGUEZ, D.D. GLAWE, R.R. NAIK, K.P. HALLINAN, M.O. STONE,
Electrostatic and Hydrodynamic Fields Influence on In Vitro Polycationic Peptide-Mediated
Silica Biomineralization
Mater. Res. Soc. Symp. Proc. **EXS-1** (2004) H3.33.1-H3.33.3.
- [103] F. RODRIGUEZ, D.D. GLAWE, R.R. NAIK, K.P. HALLINAN, M.O. STONE,
Study of the Chemical and Physical Influences upon in Vitro Peptide-Mediated Silica Formation
Biomacromolecules **5** (2004) 261-265.
- [104] G. LARSEN, E. LOTERO, M. MARQUEZ,
Facile sol-gel synthesis of porous silicas using poly(propylene)imine dendrimers as templates
J. Mater. Res. **15** (2000) 1842-1848.
- [105] S. SHEN, Y. LI, Z. ZHANG, J. FAN, B. TU, W. ZHOU, D. ZHAO,
A novel ordered cubic mesoporous silica templated with tri-head group quarternary ammonium surfactant
Chem. Commun. (2002) 2212-2213.
- [106] Q. SUN, T.P.M. BEELEN, R.A. VAN SANTEN, S. HAZELAAR, E.G. VRIELING, W.W.C. GIESKES,
PEG-Mediated Silica Pore Formation Monitored in Situ by USAXS and SAXS: Systems with Properties Resembling Diatomaceous Silica
J. Phys. Chem. B **106** (2002) 11539-11548.

- [107] K.P.C. VOLLHARDT, N.E. SCHORE,
Organische Chemie, VCH, 2. Auflage, Weinheim, 1995.
- [108] P. BUSSIAN, F. SOBOTT, B. BRUTSCHY, W. SCHRADER, F. SCHÜTH,
Speciation in Solution: Silicate Oligomers in Aqueous Solutions Detected by Mass Spectrometry
Angew. Chem. Int. Ed. **39** (2000) 3167-3169.
- [109] H. CHO, A.R. FELMY, R. CRACIUN, J.P. KEENUM, N. SHAH, D.A. DIXON,
Solution State Structure Determination of Silicate Oligomers by ^{29}Si -NMR Spectroscopy and Molecular Modeling
J. Am. Chem. Soc. **128** (2006) 2324-2335.
- [110] J.C.G. PEREIRA, C.R.A. CATLOW, G.D. PRICE,
Silica condensation reaction: an ab initio study
Chem. Commun. (1998) 1387-1388.
- [111] N.Z. RAO, L.D. GELB,
Molecular Dynamics Simulations of the Polymerization of Aqueous Silicic Acid and Analysis of the Effects of Concentration on Silica Polymorph Distributions, Growth Mechanisms, and Reaction Kinetics
J. Phys. Chem. B **108** (2004) 12418-12428.
- [112] K.D. LOBEL, J.K. WEST, L.L. HENCH,
Molecular orbital model of the diatom frustule: Potential for biomimetics
J. Mater. Sci. Lett. **15** (1996) 648-650.
- [113] B. CIVALLERI, E. GARRONE, P. UGLIENGO,
Cagelike Clusters as Models for the Isolated Hydroxyls of Silica: Ab Initio B3-LYP Calculations of the Interaction with Ammonia
Langmuir **15** (1999) 5829-5835.
- [114] S.D. KINRADE, J.C.H. DONOVAN, A.S. SCHACH, C.T.G. KNIGHT,
Two substituted cubic octameric silicate cages in aqueous solution
J. Chem. Soc. Dalton Trans. **7** (2002) 1250-1252.
- [115] C.T.G. KNIGHT, S.D. KINRADE,
Comment on "Identification of Precursor Species in the Formation of MFI Zeolite in the TPAOH-TEOS- H_2O System"
J. Phys. Chem. B **106** (2002) 3329-3332.

- [116] M. JAHNS,
Studien zur Wechselwirkung zwischen Polyaminen und Kieselsäure in wäßriger Lösung
Diplomarbeit, Hannover, 2003.
- [117] A.R. KHOKHLOV,
On the collapse of weakly charged polyelectrolytes
J. Phys. A: Math. Gen. **13** (1980) 979-987.
- [118] H.J. LIMBACH, C. HOLM,
Single-Chain Properties of Polyelectrolytes in Poor Solvent
J. Phys. Chem. B **107** (2003) 8041-8055.
- [119] M.J. STEVENS, K. KREMER,
The nature of flexible linear polyelectrolytes in salt free solution: A molecular dynamics study
J. Chem. Phys. **103** (1995) 1669-1690.
- [120] R.G. WINKLER, M. GOLD, P. REINEKER,
Collapse of Polyelectrolyte Macromolecules by Counterion Condensation and Ion Pair Formation: A Molecular Dynamics Simulation Study
Phys. Rev. Lett. **80** (1998) 3731-3734.
- [121] L. LENOCI, P.J. CAMP,
Self-Assembly of Peptide Scaffolds in Biosilica Formation: Computer Simulations of a Coarse-Grained Model
J. Am. Chem. Soc. **128** (2006) 10111-10117.
- [122] G. LE PENNEC, S. PEROVIC, M. SHOKRY, A. AMMAR, V.A. GREBENJUK, R. STEFFEN, F. BRÜMMER, W.E.G. MÜLLER,
Cultivation of primmorphs from the marine sponge *Suberites domuncula*: morphogenic potential of silicon and iron
Journal of Biotechnology **100** (2003) 93-108.
- [123] W.E.G. MÜLLER, A. KRASKO, G. LE PENNEC, H.C. SCHRÖDER,
Biochemistry and Cell Biology of Silica Formation in Sponges
Micros. Res. Tech. **62** (2003) 368-377.
- [124] J.N. CHA, K. SHIMIZU, Y. ZHOU, S.C. CHRISTIANSEN, B.F. CHMELKA, G.D. STUCKY, D.E. MORSE,
Silicatein filaments and subunits from a marine sponge direct the polymerization of silica and silicones in vitro
Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A. **96** (1999) 361-365.

- [125] Y. ZHOU, K. SHIMIZU, J.N. CHA, G.D. STUCKY, D.E. MORSE,
Efficient Catalysis of Polysiloxane Synthesis by Silicatein α Requires Specific Hydroxy and
Imidazole Functionalities
Angew. Chem. Int. Ed. **38** (1999) 779-782.
- [126] K.M. ROTH, Y. ZHOU, W. YANG, D.E. MORSE,
Bifunctional Small Molecules Are Biomimetic Catalysts for Silica Synthesis at Neutral pH
J. Am. Chem. Soc. **127** (2005) 325-330.
- [127] H.C. SCHRÖDER, A. KRASKO, G. LE PENNEC, T. ADELL, M. WIENS, H. HASSANEIN,
I.M. MÜLLER, W.E.G. MÜLLER,
Silicase, an Enzyme Which Degrades Biogenous Amorphous Silica: Contribution to the
Metabolism of Silica Deposition in the Demosponge *Suberites domuncula*
Prog. Mol. Subcell. Biol. **33** (2003) 249-268.

Anhang

Anhang A: Verwendete Chemikalien

Tabelle A.1: Liste der verwendeten Chemikalien.

Name	Vertrieb	CAS-Nr.	Reinheit
Puffersysteme			
Malonsäure	Fluka	141-82-2	≥ 99 %
Essigsäure	Riedel-de Haën	64-19-7	99-100 %
Glykolsäure	Fluka	79-14-1	≥ 99 %
Natriumdihydrogenphosphat-Monohydrat	Fluka	10049-21-5	≥ 99 %
Natronlauge	Riedel-de Haën	1310-73-2	1 M
Silica-Precursor			
Tetramethoxysilan	Fluka	681-84-5	≥ 98 %
Tetraethoxysilan	Fluka	78-10-4	≥ 98 %
Tetrakis(2-hydroxyethyl)orthosilicat	Sigma-Aldrich	17622-94-5	1 M in EG
Oktakis(TMA)-T8-silsesquioxane	ABCR	69667-29-4	
Molybdat-Methode			
Ammoniummolybdat-Tetrahydrat	Fluka	12054-85-2	≥ 99 %
Schwefelsäure	Fluka	7664-93-9	95-97 %
Salzsäure	Merck	7647-01-0	0.1 M
Diamine			
1,2-Diaminoethan	Fluka	109-89-7	≥ 99.5 %
N,N'-Dimethyl-1,3-diaminopropan	Fluka	111-33-1	≥ 97 %
N,N,N',N'-Tetramethyl-1,3-diaminopropan	ACRÔS	110-95-2	≥ 99 %

Tabelle A.2: Liste der verwendeten Chemikalien (Fortsetzung).

Name	Vertrieb	CAS-Nr.	Reinheit
Proteine und Enzyme			
Bovines Serum Albumin	Fluka	9048-46-8	
Trypsin aus Bovinem Pancreas	Fluka	9002-07-7	9281 U/mg
Papain aus Carica Papaya	Fluka	9001-73-4	11.2 U/mg
Substanzen für Enzym-Untersuchungen			
Natriumchlorid	Fluka	7647-14-5	Ultra
Calciumchlorid·Dihydrat	Fluka	10035-04-8	Ultra
Zinksulfat·Tetrahydrat	Fluka	7446-20-0	99.5-103 %
3-Morpholinopropan-sulfonsäure	Fluka	1132-61-2	Ultra
Eisen(III)-chlorid·Hexahydrat	Merck	10025-77-1	rein
Dimethylsulfoxid	Fluka	67-68-5	Ultra
1,4-Dithio-DL-threitol	Fluka	3483-12-3	Ultra
2-Mercaptoethanol	Fluka	60-24-2	Ultra
1,6-Dichlorhexan	Fluka	2163-00-0	≥97 %
Enzym-Substrate			
Kieselgur	Fluka	91053-39-3	
Kieselgel KS60 (63-200 µm)	Merck	7631-86-9	
Quarz (50-220 µm, BCR-130)	Fluka	14808-60-7	
Kaolin (Pulver, feinst.)	Fluka	1332-58-7	

Anhang B: Intensitätsverteilungen aus der DLS

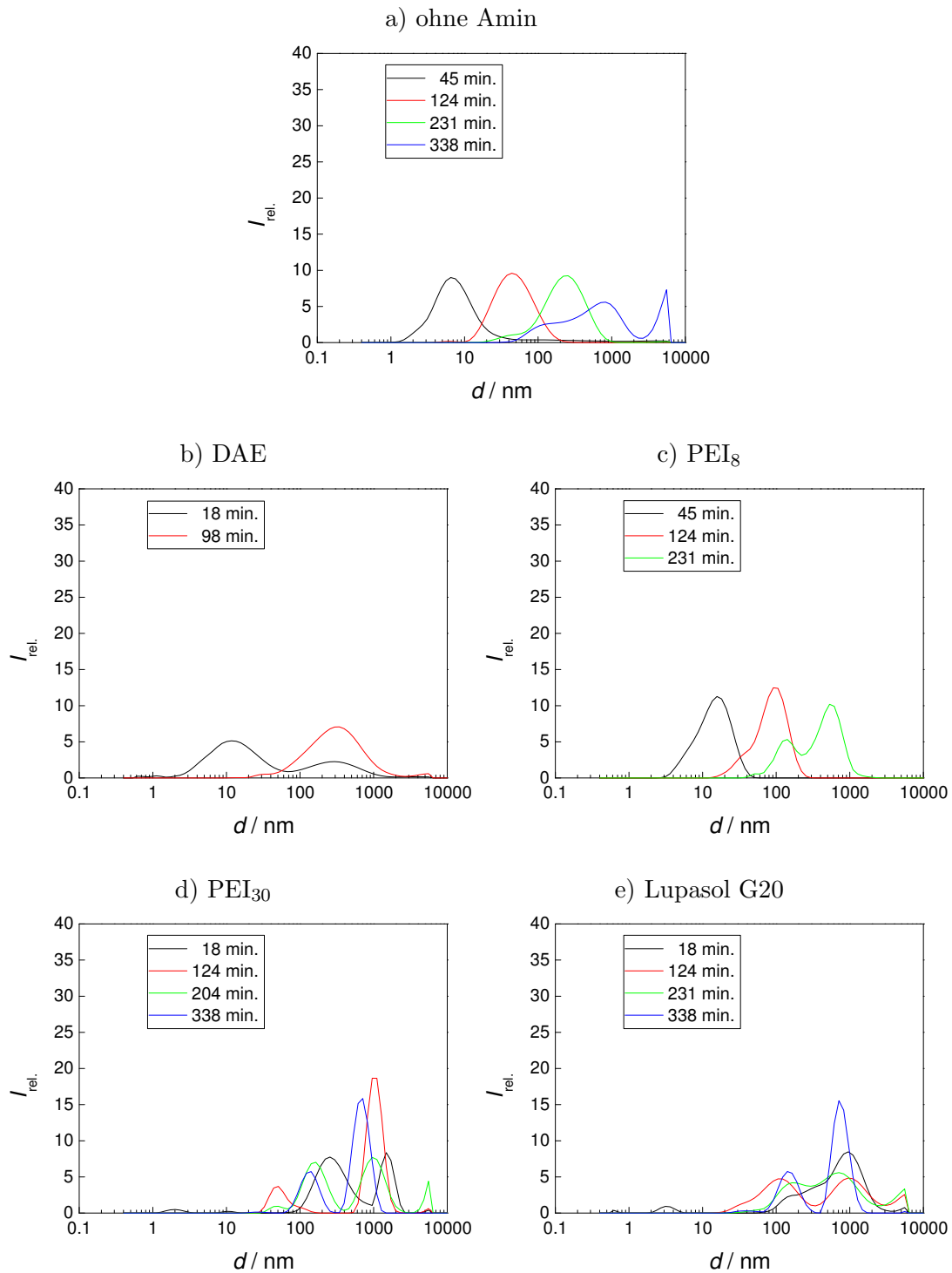


Abbildung A.1: Intensitätsverteilungen aus der DLS für die Kieselsäurekondensation in Gegenwart von Polyethyleniminen im Malonatpuffer.

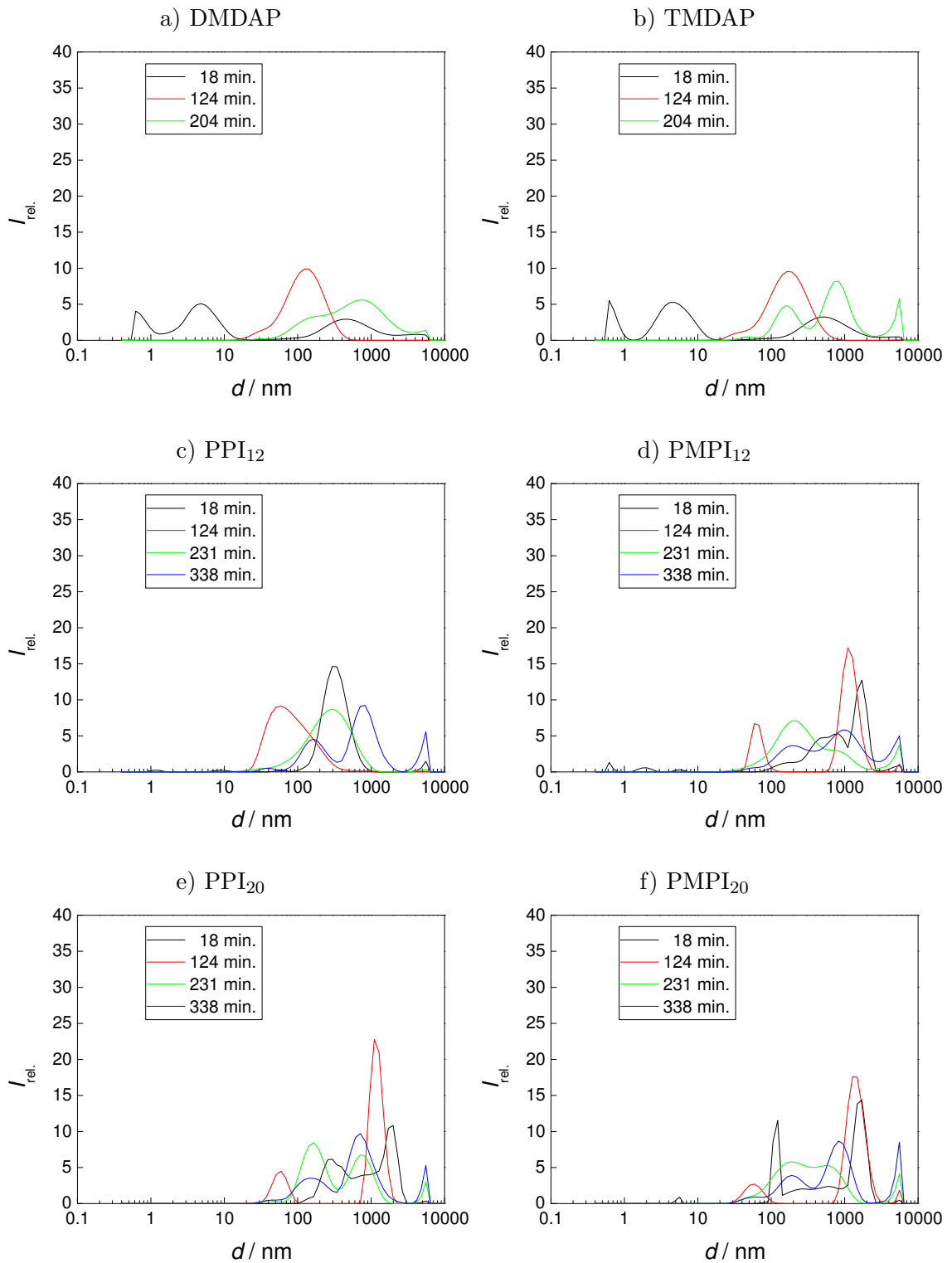


Abbildung A.2: Intensitätsverteilungen aus der DLS für die Kieselsäurekondensation in Gegenwart von Polypropylenimininen im Malonatpuffer.

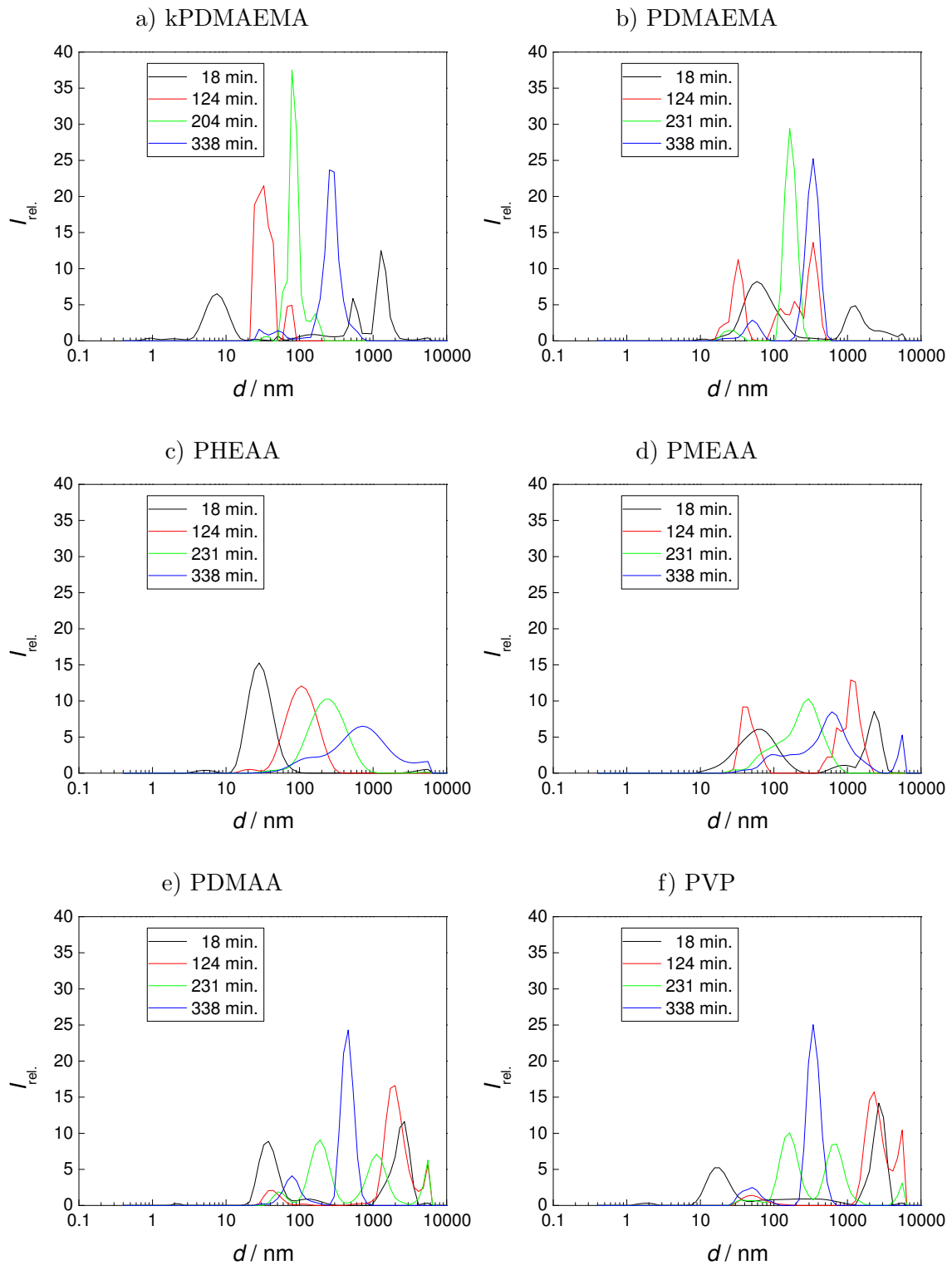


Abbildung A.3: Intensitätsverteilungen aus der DLS für die Kieselsäurekondensation in Gegenwart von Homopolymeren im Malonatpuffer.

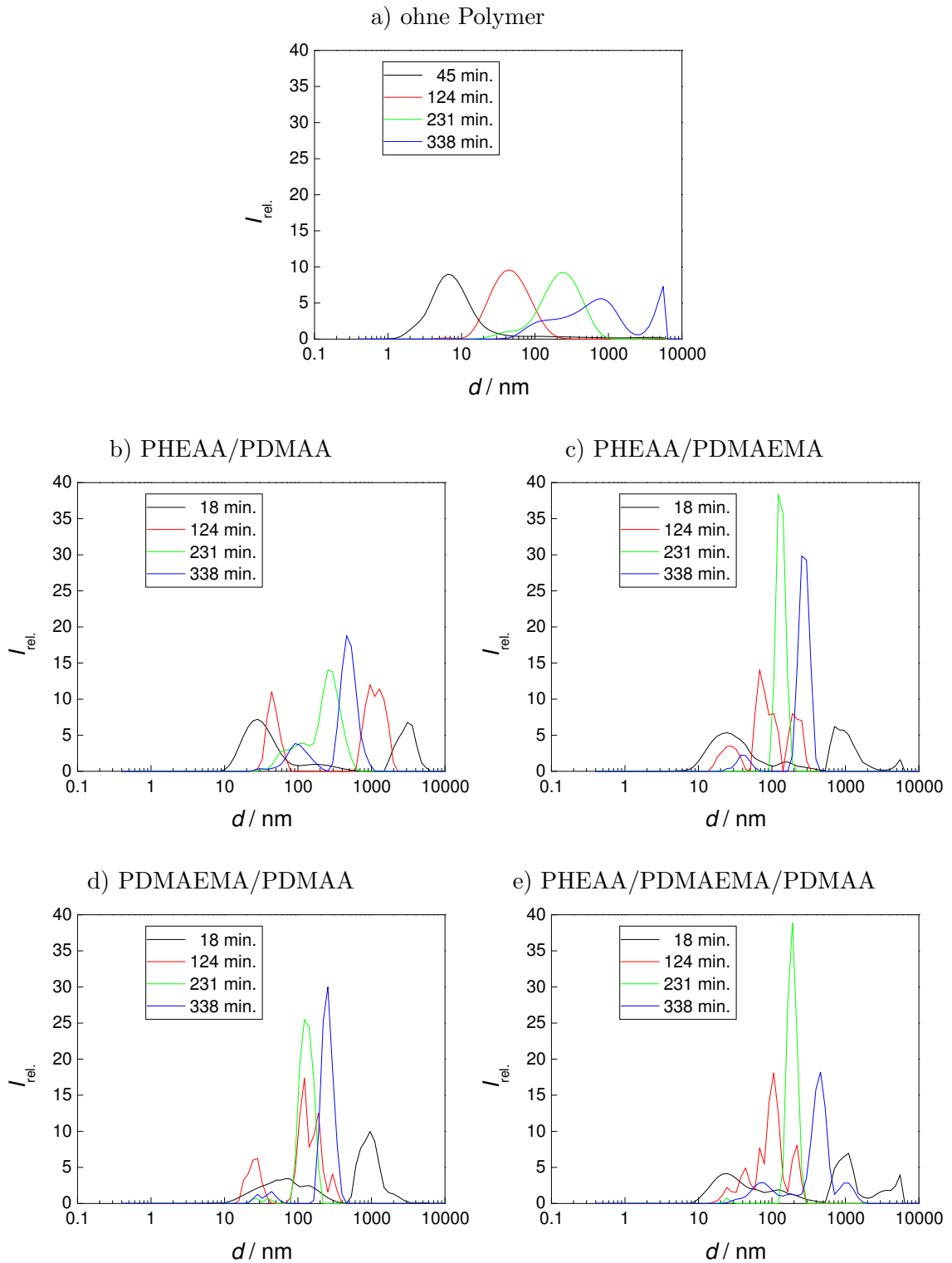


Abbildung A.4: Intensitätsverteilungen aus der DLS für die Kieselsäurekondensation in Gegenwart von Copolymeren im Malonatpuffer.

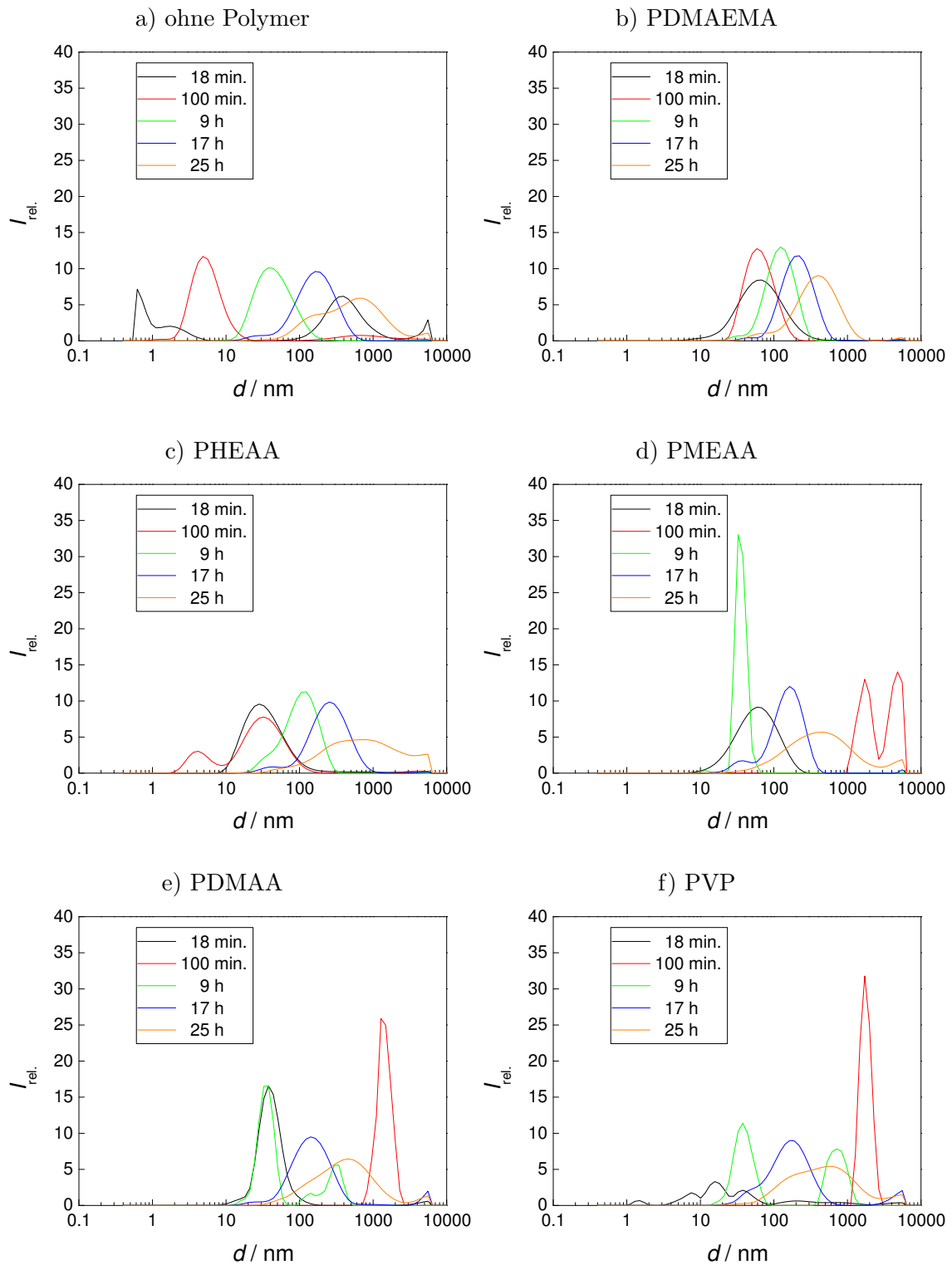


Abbildung A.5: Intensitätsverteilungen aus der DLS für die Kieselsäurekondensation in Gegenwart von Homopolymeren im Acetatpuffer.

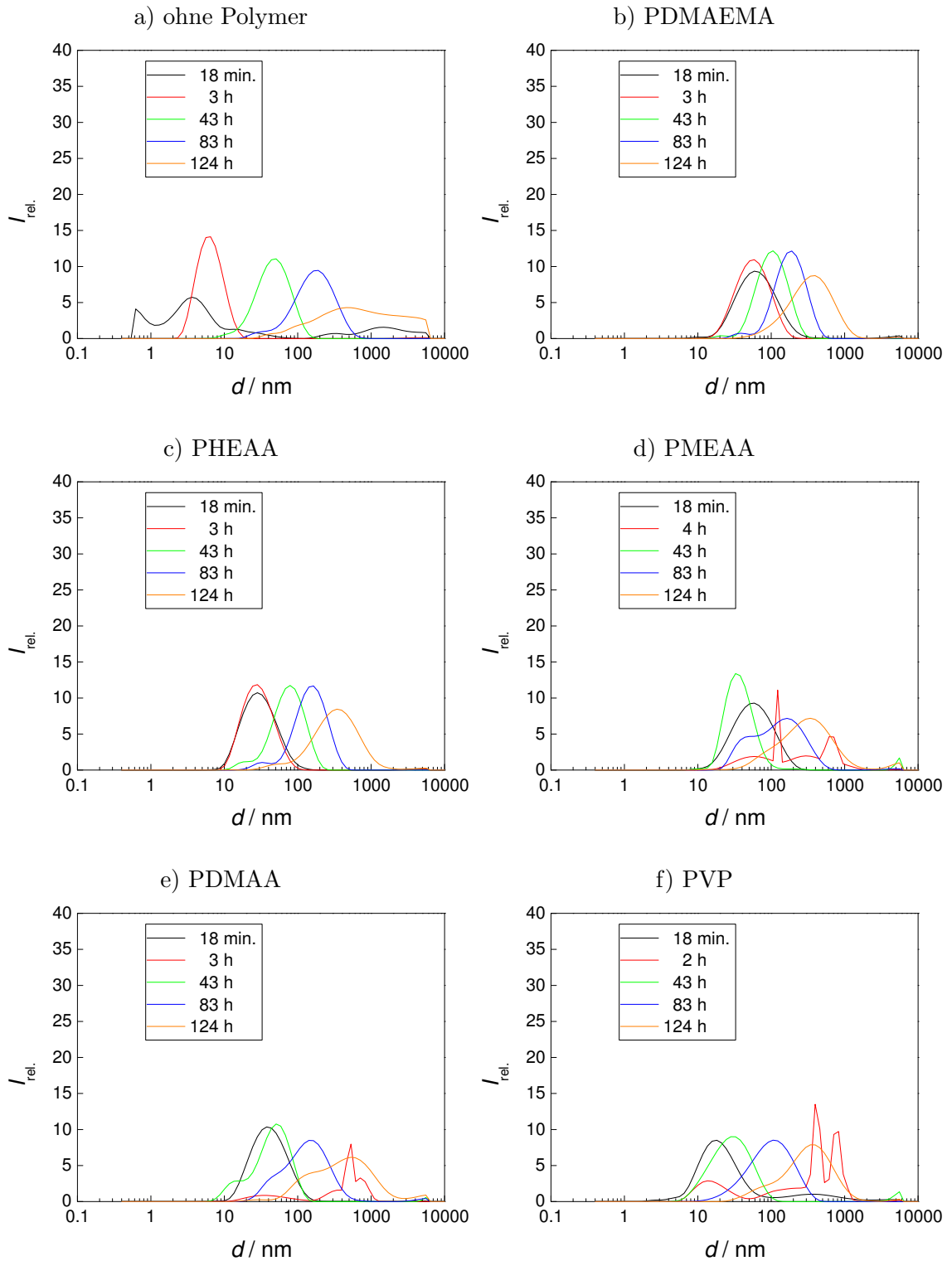


Abbildung A.6: Intensitätsverteilungen aus der DLS für die Kieselsäurekondensation in Gegenwart von Homopolymeren im Glykolatpuffer.

Anhang C: CERIUS²-LOG-Dateien

Kieselsäureoligomere

Quenched Dynamics

```
FORCE-FIELD/LOAD_FORCE_FIELD “. ./Cerius2-Resources/FORCE-FIELD/compass”
FILES/LOAD “. /Oktamer_L_oW.msi”
FORCE-FIELD/CALCULATE_TYPING
MECHANICS/MINIMIZE
DYNAMICS/METHOD “CONSTANT NVT”
DYNAMICS/QUENCH YES
DYNAMICS/QUENCH_STEP 100
DYNAMICS/QUENCH_TRAJECTORY YES
DYNAMICS/TRAJECTORY_FILENAME “Oktamer_L_oW”
DYNAMICS/REQUIRED_TEMPERATURE 1000
DYNAMICS/TIME_STEP 0.0010
DYNAMICS/RUN_TIME 40000
DYNAMICS/RUN_SIMULATION
```

Moleküldynamik

```
FORCE-FIELD/LOAD_FORCE_FIELD “. ./Cerius2-Resources/FORCE-FIELD/compass”
FILES/LOAD “. /Oktamer_L.msi”
FORCE-FIELD/CALCULATE_TYPING
DYNAMICS/METHOD “CONSTANT NVT”
DYNAMICS/CANONICAL_THERMOSTAT “T_DAMPING”
DYNAMICS/RELAXATION_TIME 1.0
DYNAMICS/REQUIRED_TEMPERATURE 300.0000
DYNAMICS/TIME_STEP 0.0010
DYNAMICS/RUN_TIME 1000000
DYNAMICS/TRAJECTORY_PERIOD 100
DYNAMICS/WRITE_TRAJECTORY YES
DYNAMICS/INCLUDE_VELOCITY YES
DYNAMICS/TRAJECTORY_FILENAME “Oktamer_L”
DYNAMICS/RUN_SIMULATION
```

Moleküldynamik in einer Wasserbox

```
FORCE-FIELD/LOAD_FORCE_FIELD “././Cerius2-Resources/FORCE-FIELD/compass”
FILES/LOAD “./Oktamer_L_WB_Min.msi”
FORCE-FIELD/CALCULATE_TYPING
MECHANICS/AUTOSET_VARY_CELL YES
DYNAMICS/METHOD “CONSTANT NPT”
DYNAMICS/CANONICAL_THERMOSTAT “T_DAMPING”
DYNAMICS/MD_PRESSURE “0.0001”
DYNAMICS/RELAXATION_TIME 1.0000
DYNAMICS/MASS_PRE-FACTOR 1.0000
DYNAMICS/REQUIRED_TEMPERATURE 300.0000
DYNAMICS/TIME_STEP 0.0010
DYNAMICS/RUN_TIME 200000
DYNAMICS/WRITE_TRAJECTORY YES
DYNAMICS/INCLUDE_VELOCITY YES
DYNAMICS/TRAJECTORY_FILENAME “Oktamer_L_WB_Min”
DYNAMICS/RUN_SIMULATION
```

Konformationen der Polymere**Quenched Dynamics**

```
FORCE-FIELD/LOAD_FORCE_FIELD “././Cerius2-Resources/FORCE-FIELD/compass”
FILES/LOAD “./DMAEMA.msi”
FORCE-FIELD/CALCULATE_TYPING
MECHANICS/MINIMIZE
DYNAMICS/METHOD “CONSTANT NVT”
DYNAMICS/QUENCH YES
DYNAMICS/REQUIRED_TEMPERATURE 1000.0000
DYNAMICS/TIME_STEP 0.0010
DYNAMICS/QUENCH_TRAJECTORY YES
DYNAMICS/TRAJECTORY_FILENAME “DMAEMA”
DYNAMICS/QUENCH_PERIOD 250
DYNAMICS/QUENCH_STEP 150
DYNAMICS/RUN_TIME 500000
DYNAMICS/RUN_SIMULATION
```

Moleküldynamik

```
FORCE-FIELD/LOAD_FORCE_FIELD “. ./Cerius2-Resources/FORCE-FIELD/compass”
FILES/LOAD “. /DMAEMA.msi”
FORCE-FIELD/CALCULATE_TYPING
DYNAMICS/METHOD “CONSTANT NVT”
DYNAMICS/CANONICAL_THERMOSTAT “T_DAMPING”
DYNAMICS/RELAXATION_TIME 1.0
DYNAMICS/REQUIRED_TEMPERATURE 300.0000
DYNAMICS/TIME_STEP 0.0010
DYNAMICS/RUN_TIME 500000
DYNAMICS/TRAJECTORY_PERIOD 100
DYNAMICS/WRITE_TRAJECTORY YES
DYNAMICS/INCLUDE_VELOCITY YES
DYNAMICS/TRAJECTORY_FILENAME “DMAEMA”
DYNAMICS/RUN_SIMULATION
```


Lebenslauf

Name	Michael Jahns
Adresse	Kirchwender Straße 17, 30175 Hannover
Geburtsdatum	18. März 1978
Geburtsort	Hameln
Eltern	Gerd Jahns, Ursula Jahns, geb. Pflüger
Staatsangehörigkeit	deutsch
Familienstand	ledig

1984 – 1997

Schulbildung

1984 – 1988

Grundschule in Hameln

1988 – 1990

Orientierungsstufe in Hameln

1990 – 1997

Albert-Einstein-Gymnasium in Hameln,
Abschluß mit Abitur

**Juli 1997 –
Juni 1998**

Wehrdienst

**Oktober 1998 –
Juni 2003**

Studium

Chemie, Universität Hannover

Titel der Diplomarbeit:

„Studien zur Wechselwirkung zwischen Polyaminen
und Kieselsäure in wäßriger Lösung“

seit August 2003

Arbeiten zur Dissertation

Institut für Anorganische Chemie, Leibniz Universität Hannover

Arbeitskreis für Festkörper- und Materialchemie

Prof. Behrens

Januar 2004 – Stipendium**Dezember 2005** Doktorandenstipendium der Universität Hannover**Arbeitsverhältnisse**Juni 2000 – Studentische Hilfskraft, Institut für Anorganische Chemie
Dezember 2001August 2002 – Studentische Hilfskraft, Institut für Anorganische Chemie
Dezember 2002August 2003 – Wissenschaftlicher Mitarbeiter, Institut für Anorganische Chemie
Dezember 2003

seit Januar 2006 Wissenschaftlicher Mitarbeiter, Institut für Anorganische Chemie

Liste der Publikationen

Originalarbeiten

H. MENZEL, S. HORSTMANN, P. BEHRENS, P. BÄRNREUTHER, I. KRUEGER, M. JAHNS,
Chemical properties of polyamines with relevance to the biomineralization of silica
Chem. Commun., (2003), 2994-2995.

P. BÄRNREUTHER, M. JAHNS, I. KRUEGER, P. BEHRENS, S. HORSTMANN, H. MENZEL,
Investigations into the Kinetics of the Polyamine-silica system and its Relevance to Biomineralization
in *Organosilicon Chemistry VI*, Wiley-VCH, Weinheim, 2005, 949-954.

Tagungsbeiträge

S. HORSTMANN, H. MENZEL, P. BÄRNREUTHER, M. JAHNS, I. KRUEGER, P. BEHRENS,
Biomimetic Model Systems for the Biomineralisation of Silica: Synthesis of Linear Polyamines
Bayreuth Polymer Symposium / 41. Biennial Meeting of the German Colloid Society 2003 in Bayreuth.

P. BÄRNREUTHER, M. JAHNS, I. KRUEGER, P. BEHRENS, S. HORSTMANN, H. MENZEL,
Kinetic investigations on the polyamine-silica system with respect to biomineralization
2nd European Organosilicon Days 2003 in München.

P. BÄRNREUTHER, P. BEHRENS, S. HORSTMANN, M. JAHNS, H. MENZEL,
Kinetic studies on the condensation of silicic acid under the influence of amines in buffered and non-buffered systems
Workshop „Nucleation in Biomineral and Nanoparticle Formation“ 2004 in Mainz.

M. JAHNS, A.M. SCHNEIDER, P. BEHRENS, S. HORSTMANN, H. MENZEL,
The effect of pH value on polyamine conformation
2. Berichtskolloquium des DFG-Schwerpunktsprogrammes „Biomineralisation“ 2004 in Bonn-Röttgen.

M. JAHNS, P. BEHRENS, S. HORSTMANN, H. MENZEL,

Synthetic polymers for biomimetic silicification

3. Antragskolloquium des DFG-Schwerpunktsprogrammes „Biominalisation“ 2005
in Bonn-Röttgen.

M. JAHNS, P. BEHRENS, S. HORSTMANN, F. CORNELIUS, H. MENZEL,

A model system for the biomineralization of silica: The influence of synthetic polymers on
the condensation of silicic acids

Jahrestagung der GDCh 2005 in Düsseldorf.

M. JAHNS, P. BEHRENS, C. MENNEKING, S. HORSTMANN, F. CORNELIUS, H. MENZEL,

Synthetic polyamines as a model system for the biomineralization of silica: Adjusting the
morphology of silica precipitates

Workshop der DFG Forschergruppe „Polysialinsäure“ 2006 in Hannover.

F. CORNELIUS, S. HORSTMANN, H. MENZEL, M. JAHNS, P. BEHRENS,

Biomimetic model systems for the biomineralization of silica: Effect of synthetic polymers
on silica formation

BASF Symposium on Bioinspired Materials for the Chemical Industry 2006 in Strasbourg.

M. JAHNS, P. BEHRENS, F. CORNELIUS, H. MENZEL,

A model system for silica biomineralization: Effect of synthetic linear polyamines on forma-
tion, composition and morphology of silica

3. Berichtskolloquium des DFG-Schwerpunktsprogrammes „Biominalisation“ 2006
in Bad Honnef.